Geschlossen am 20. März 1916.

GENERAL LIBRARY
1916
SEP 2 1916
UNIV. OF MICH.

No. 3.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 93.

DRITTES HEFT.

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 3,50.*

Inhalt.

	Seite
G. Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß	73
C. Paal und Anton Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin	106

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Georg Westphal
Celle (Hannover)
Mechanisches Institut
(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte
für
wissenschaftliche,
chemische und
technische Zwecke
in vorzüglicher Ausführung
und allen Preislagen

Über das Kaliumdichromat als Urmaß (I);

von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Zur Gehaltsbestimmung von Thiosulfatlösungen ist schon 1868 von Zulkowski[1]) das Kaliumdichromat an Stelle des schwer zu reinigenden und völlig von Feuchtigkeit zu befreienden Jodes empfohlen worden. Die durch Abwägung des Dichromats hergestellte 0,1 n-Lösung wird bekanntlich mit wenigstens doppelt so viel Jodkalium, als dem zur Oxydation verfügbaren Sauerstoff gleichwertig ist, versetzt, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und kann, wenn die Verdünnung nicht zu groß ist, sofort mit Thiosulfat titriert werden. Die meergrüne Farbe des entstehenden Chromsalzes hindert nicht, daß man die Entfärbung der gegen Schluß der Titrierung durch zugesetzte Stärkelösung erzeugten Jodstärke auf das schärfste erkennen kann, denn hierbei kommt der Umstand fördernd hinzu, daß die Färbung gerade kurz vor dem Umschlag tief schwarzblau wird, sich aber dennoch schon durch 2—3 Tropfen 0,01 n-Thiosulfatlösung bis zur Chromosalzfärbung aufhellt. Man bedarf daher nicht einmal einer Vergleichsflüssigkeit, wenn man diesen Vorgang erst ein paarmal beobachtet hat, um die Endfärbung genau zu erkennen.

Da das Kaliumdichromat überall fast chemisch rein im Handel erhältlich ist, sich ferner wegen seiner günstigen Lösungsverhältnisse auch in kleinen Mengen leicht umkrystallisieren läßt, da es wasserfrei ausfällt und selbst im fein zerriebenen Zustande nur Spuren von Wasser anzieht, da auch die abzuwägende Menge — 4,9033 g für 1 Liter 0,1 n-Lösung — nicht zu klein ist, und da vor allem die Lösungen unbegrenzt haltbar sind, so stellt das Kaliumdichromat ein geradezu unübertreffliches Urmaß für Jodbestimmungen dar, und es ist für diesen Zweck auch verschiedentlich vorgeschlagen worden. Namentlich erweist es sich auch als nützlich für die

[1]) Dies. Journ. 103, 351—363.

Einstellung von Permanganatlösungen, die ja durch Abwägung nicht sicher herstellbar sind. Man verwendet hierzu allerdings in erster Linie Oxalsäure, die verdünnteren Lösungen dieser Säure sind aber bekanntlich nicht haltbar. Wenn es sich also um vielfach wiederholte genaue Einstellungen von Permanganatlösung handelt, so sieht man sich bei der Oxalsäure gezwungen, oft durch Abwägung oder Verdünnung starker Lösung frische Lösungen herzustellen, oder kleine Einzelmengen abzuwägen. Beides hat seine Unbequemlichkeiten und Nachteile, die durch Benutzung der unveränderlichen Lösung des Kaliumdichromats leicht vermieden werden können. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Oxalsäure fast allgemein für unzuverlässig gehalten wird, da sie einerseits wegen Mehrgehalts an Wasser, Einschlüssen von Mutterlauge, Aschengehalt, etwas zu geringen Wert besitzen, andererseits sehr zur Verwitterung neigen soll. Daß diese Einwände bei sorgfältiger Herstellung und Aufbewahrung der Oxalsäure nicht stichhaltig sind, habe ich durch vieljährige Erfahrungen festgestellt und vor kurzem[1]) ausführlich dargelegt.

Außer seinen oxydierenden Eigenschaften besitzt das Kaliumdichromat auch die Eigenschaften einer schwachen Säure und läßt sich, wie schon M. Richter im Jahre 1882[2]) empfahl, zur Einstellung von Alkalilösungen mittels Phenolphtalein verwenden. Hierbei ist das Normalgewicht natürlich dreimal so groß wie für die Oxydation zu nehmen, also 14,71 g auf 1 Liter 0,1 n-Lösung, da die Messung mit der Überführung in Monochromat ihr Ende erreicht. Die rein gelbe Farbe, welche selbst stärkere Lösungen des Kaliumchromats besitzen, hindert hierbei nicht eine genaue Erkennung der Rötung des Endanzeigers durch einen Tropfen überschüssig zugesetztes Alkali.

Bei diesen vorzüglichen Eigenschaften des Kaliumdichromats muß als recht bedauerlich bezeichnet werden, daß es die merkwürdige Erscheinung zeigt, einen zu hohen Wirkungswert zu ergeben. Dieser Umstand wurde schon von Zulkowski[3]) gefunden und von J. Wagner[4]) durch eingehende Versuche

[1]) Z. analyt. Chem. 1916, S. 25.
[2]) Z. analyt. Chem. 21, 205—208.
[3]) A. a. O. S. 362.
[4]) Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898.

bestätigt, er ist demzufolge auch in den Werken über Maßuntersuchungen (z. B. H. Beckurts' Maßanalyse 1913, S. 250 und 353) gebührend berücksichtigt. Die Erhöhung über die für chemisch reines Dichromat berechnete Menge hinaus beträgt nach Wagner 0,3—0,45%, sie kommt also für alle zuverlässigen Untersuchungen sehr wohl in Betracht, wennschon Milobendsky[1]) bei den Anforderungen der „gewöhnlichen Praxis" darüber hinweggehen zu können glaubt.

Trotz der Übereinstimmung der Forscher über die Tatsache der Mehrwirkung des Dichromats liegt nun aber die Sache keineswegs so einfach, wie es scheint. Zunächst kommt in Betracht, daß seit den Untersuchungen Zulkowskis (1868) das Atomgewicht des Chroms von 52,48 (für O = 16) auf 52,1 (1899) und 52,0 (1911) herabgesetzt worden, heute also um 0,916% kleiner als damals ist. Auch das Wirkungsgewicht des Kaliums hat während dieser Zeit eine kleine Wandlung durchgemacht; Zulkowski setzte es mit 39,11 ein, später wurde es auf 39,15 erhöht, und heute nimmt man 39,10 als richtig an. So kommt es, daß Zulkowski

$$\frac{295{,}18}{6} = 4{,}9197 \text{ g}$$

für 1 Liter 0,1 n-Lösung abwog, daß von 1899 bis 1911 4,9083 bzw. 4,9067 g als richtig galten, und daß heute nur

$$\frac{294{,}20}{6} = 4{,}9033 \text{ g}$$

abzuwägen sind.[2]) Das bedeutet zwischen 1868 und 1913 einen Unterschied von 0,333%! Hierdurch wird jedoch der höhere Befund Wagners im Jahre 1898 nicht etwa aufgeklärt, denn Wagner rechnete — wie sich trotz der grundlegenden Wichtigkeit dieser Zahlen für seine Erörterungen lediglich aus einer zufälligen Fußanmerkung auf S. 57 seiner Schrift ergibt — mit den Werten K = 39,14 und Cr = 52,15 für O = 16, woraus sich für 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ 4,9097 g/l, also ein dem heutigen nur

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 39, 1404—1411; Chem. Centr. 1908, I, S. 1210.

[2]) Bedauerlicherweise finden sich in einigen neueren großen Werken über Maßuntersuchungen noch Zahlen für dieses Wirkungsgewicht angegeben, die schon seit 1899 nicht mehr als richtig anzusehen sind; namentlich ist dies aus dem Grunde schädlich, weil dadurch der ohnehin schon vorhandene Überwert des Kaliumdichromats noch erhöht wird.

um 0,130% überlegenes Gewicht, ergibt. Es bleiben hiernach also immer noch 0,2—0,3% der von Wagner gefundenen Mehrwirkung unerklärt.

Über das benutzte Wirkungsgewicht des Jodes haben weder Zulkowski noch Wagner Angaben gemacht. Da die Arbeit Zulkowskis (1868) mit den Atomgewichtsbestimmungen von Stas ungefähr in dieselbe Zeit fällt, ist es unsicher, ob er das von letzterem sehr genau ermittelte Atomgewicht des Jods (126,85) oder das ältere von etwa 126,26 (H. Rose 1838) benutzt hat. Bei Wagners Arbeit ist wohl das Stassche Gewicht anzunehmen. Später ist die Zahl von dem internationalen Ausschuß erhöht worden, z. B. 1906 auf 126,97, und seit 1911 gilt 126,92 als richtig. Zwischen 126,85 (Stas) und der heutigen Zahl ist nur ein Unterschied von 0,055%, so daß diese kleine Abweichung nicht von Bedeutung ist.

Prüft man nun die von Zulkowski angeführten Versuche[1]) mit abgewogenen Mengen Kaliumdichromat, so ergibt sich zunächst, daß die Berechnung bei vier von den 11 Versuchen falsch ausgeführt ist, ja, daß offenbar bei 3 Versuchen (Nr. 8, 10 und 11) die berechneten und die gefundenen Zahlen für Chromsäure in den Spalten verwechselt worden sind. Führt man die Berechnung — natürlich unter der Voraussetzung, daß die Einwagen und die verbrauchten Mengen Thiosulfatlösung ohne Druckfehler angegeben sind — mit den heute gültigen Wirkungsgewichten durch, so ergibt sich ein ganz anderes Bild, als bei der Berechnung Zulkowskis, und zwar wie folgt:

Nr.	$K_2Cr_2O_7$ g	$Na_2S_2O_3$ ccm	CrO_3 berechnet g	CrO_3 gefunden g	Unterschied mg
1	0,2952	60,10	0,2007	0,2003	−0,4
2	0,1730	35,32	0,1176	0,1177	+0,1
3	0,1500	30,61	0,1020	0,1020	0,0
4	0,2117	43,07	0,1439	0,1436	−0,3
5	0,2585	52,86	0,1758	0,1762	+0,4
6	0,1636	32,66	0,1112	0,1089	−2,3
7	0,2043	41,91	0,1389	0,1397	+0,8
8	0,1198	24,16	0,0814	0,0805	−0,9
9	0,2951	60,35	0,2006	0,2012	+0,6
10	0,2604	53,00	0,1770	0,1767	−0,3
11	0,2820	57,70	0,1917	0,1923	+0,6

[1]) A. a. O. S. 361.

Läßt man den ohne Zweifel fehlerhaft ausgeführten Versuch 6 beiseite, so ergeben die Unterschiede der übrigen zehn Versuche $+2{,}5-1{,}9=+0{,}6$ mg, also durchschnittlich $+0{,}06$ mg auf etwa 153 mg CrO_3, mithin ein Zuviel von nur $0{,}04\%$. Dieses Zuviel erhöht sich auf etwa $0{,}10\%$, wenn man annimmt, daß Zulkowski das Wirkungsgewicht des Jods zur Einstellung seiner Thiosulfatlösung entsprechend Stas zu 126,85, also um $0{,}055\%$ gegen heute zu niedrig annahm.[1]) Der große Unterschied gegen das Dichromat, den er festgestellt zu haben glaubte, ist also nicht auf eine Verunreinigung des Jods — wie er vermutete — zurückzuführen, sondern in erster Linie auf das zu hoch angenommene Atomgewicht des Chroms, ferner auch auf dasjenige des Jods. In Wirklichkeit hat Zulkowski einen weit geringeren Überwert des Dichromats gefunden, als die späteren Bearbeiter dieser Frage. Der von Wagner[2]) ohne Nachprüfung jener Zahlen gezogene Schluß, das Mittel der Zulkowskischen Versuche ergäbe ein Zuviel von $0{,}31\%$, ist also unzutreffend schon wegen der falschen Ziffern in der Zulkowskischen Tafel, ferner nach den auch von Wagner angeführten Unterschieden in den Atomgewichten. Wie Wagner trotzdem die Befunde Zulkowskis als Stütze seiner eigenen Untersuchungen in Anspruch nehmen und daraufhin die so überaus sorgfältigen jodometrischen Atomgewichtsbestimmungen des Chroms von Meineke[3]) als „zweifelhaft“ bezeichnen konnte, ist mir unverständlich. Übrigens bietet auch die Arbeit Wagners über die Jodausscheidung durch Dichromat bei genauem Eingehen mancherlei Anlässe zur Beanstandung. Zunächst löste Wagner von einem und demselben in größerer Menge dargestellten Dichromat sechs verschiedene, genau gewogene Anteile bei 15°—17,5° zu 1000 ccm auf, „um festzustellen, welche Gleichmäßigkeit mit derselben Substanz zu erreichen sei“, und es zeigte sich dabei, daß für eine und dieselbe Thiosulfatlösung am selben Tage scheinbare Wertunterschiede bis zu 6 auf 2000, also bis zu $0{,}3\%$ gefunden wurden!! Und

[1]) Zulkowski reinigte das verwendete Jod nach den Angaben von Stas, es ist daher wahrscheinlich, daß er auch das von Stas festgestellte Atomgewicht des Jods bei seiner Berechnung benutzte.

[2]) A. a. O., Anmerkung S. 70—72.

[3]) Ann. Chem. 261, 339 (1891).

das bei jedesmal 4 bis 5 untereinander gut übereinstimmenden Messungen. Wagner zieht selbst hieraus den Schluß: „diese Versuchsreihe läßt unmittelbar die Genauigkeit beurteilen, die einschließlich aller Fehlermöglichkeiten, insbesondere auch der Substanz, erreichbar ist"; er weist noch besonders darauf hin, wie sorgfältig das hierzu verwendete Dichromat vorbereitet worden sei und fügt hinzu: „es wird wohl kaum möglich sein, eine wesentlich höhere Genauigkeit zu erreichen".

Wenn derartige Abweichungen bei einem und demselben Stoff trotz aller Sorgfalt möglich sind, so verlieren die weiteren Schlußfolgerungen Wagners über den Wirkungswert der anderen von ihm mit dem Dichromat verglichenen Stoffe ihre Berechtigung, da die beobachteten Abweichungen auch kaum über 0,3% hinausgehen, also nach vorstehendem innerhalb der Wagnerschen Versuchsfehler liegen, die schon bei Teilmengen einer und derselben Probe eines Stoffes möglich sind. In Wirklichkeit bin ich aber überzeugt, daß eine viel höhere Genauigkeit erreichbar und auch von Wagner tatsächlich erreicht worden ist, sonst würde es sonst sich nicht lohnen, weiter auf die ganze Frage, betreffend den Überwert des Dichromats, einzugehen.

Wie schon oben angedeutet, habe ich ein von mir in größerer Menge mehrfach umkrystallisiertes Kaliumdichromat, welches durch schnelle Abkühlung der heißen, fortwährend geschüttelten Lösung in sehr kleinen Krystallen hergestellt war und besonders sorgfältig, auch gegen Licht geschützt, aufbewahrt wurde, als gleichmäßige und unveränderliche Grundlage für Untersuchungen benutzt, die sich — wie z. B. meine demnächst zu veröffentlichenden Prüfungen der Haltbarmachung von Thiosulfatlösungen — über 10 Jahre erstreckten. In den letzten Jahren mußte ich, da der Vorrat zu Ende ging, ein von Kahlbaum bezogenes, ziemlich grob krystallisiertes Dichromat „für Analyse" zu Hilfe nehmen, dessen Wirkungswert im Verhältnis zu dem meinigen ich auf das genaueste feststellte. Als ich von der mehrfach erwähnten Wagnerschen Arbeit Kenntnis erhielt, mußte ich mir zu meinem Schrecken die Möglichkeit vor Augen halten, daß auch mein Dichromat ähnliche Ungleichmäßigkeit der Wirkung zeigen könnte wie das seinige, wodurch das Ergebnis meiner mühevollen Arbeiten

unsicher geworden wäre. Ich muß gestehen, daß ich bis dahin an der Gleichförmigkeit nie gezweifelt und auch niemals Tatsachen gefunden hatte, die mir zu einem solchen Zweifel Anlaß geboten hätten: geprüft hatte ich sie aber nie. Nur gebrauchte ich die Vorsicht, die Vorratsflasche mit meinem Dichromat vor und nach jeder Entnahme zu wägen, um mich zu überzeugen, ob etwa bei der jahrelangen Aufbewahrung eine Gewichtsveränderung (durch Verdunstung oder Aufnahme von Feuchtigkeit oder aus irgendwelchen anderen Ursachen) bemerkbar würde. Ich tat dies besonders auch im Hinblick darauf, daß ich das Dichromat für die lediglich vergleichenden Untersuchungen ohne Trocknung bei 100° abzuwägen pflegte. Niemals hat sich aber eine Veränderung ergeben, die auch nur 0,01% vom Gewicht des jeweilig vorhandenen Salzes ausmachte. Die letzten 100 g benutzte ich nun zu einer Feststellung der Gleichmäßigkeit, indem ich fünfmal in demselben Literkolben, der immer zur Bereitung der 0,1 n-Lösung gedient hatte, nahezu das Normalgewicht unter Berücksichtigung des Wärmegrades auflöste und diese Lösungen unmittelbar nacheinander in genau gleicher Weise mit einer vor etwa 6 Monaten hergestellten, mit 1 g Na_2CO_3 auf 1 Liter versetzten Thiosulfatlösung verglich. Es ergaben sich nicht die geringsten Unterschiede zwischen den einzelnen Dichromatlösungen, obwohl jedesmal 100 ccm unter Zusatz von etwa 4 g krystallisiertem Jodkalium und 20 ccm 6 n-Salzsäure nach einstündigem Stehen im Dunkeln in einer Glasstöpselflasche titriert wurden. Mein Dichromat war also in Mengen von 4,7 g vollkommen gleichmäßig, und ich glaube der Kürze halber die Anführung der einzelnen Ergebnisse übergehen zu können. Man darf also behaupten, daß die von Wagner beobachteten Abweichungen Gründe gehabt haben müssen, die nicht im Wesen der Sache liegen.

Von Belang scheint es mir dagegen, meine etwas später vorgenommenen Vergleichungen des Dichromats mit dem Kahlbaumschen hier zu belegen, denn hierbei wurde auch gleichzeitig zu ermitteln gesucht, ob zwischen der Oxydationswirkung der beiden Dichromatproben einerseits und von Permanganat andererseits auf Jodkalium einerseits und Ferrosulfat andererseits etwa ein Unterschied festzustellen wäre. Oxalsäure

läßt sich leider mit Chromsäure nicht in einfachem und gleichmäßigem Verhältnis oxydieren, sonst hätte ich sie zu diesen Versuchen ebenfalls herangezogen.

Reihe I. Die Dichromate K und B 1 sowie Permanganat mittels Jodkalium und Thiosulfat verglichen.

a) Kaliumdichromat B 1, 4,9067 g/l. Je 35 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 15 ccm (= 1,5 g) KJ-Lösung + 5 ccm 11,6 n-HCl 1 Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen, dann 40 ccm Thiosulfat mit Pipette dazu und der Rest des Thiosulfats aus einer Bürette. Der Restverbrauch betrug: 0,69, 0,71, 0,70 ccm, mithin sind im Mittel

35 ccm $K_2Cr_2O_7$ (B 1) = 40,70 ccm $Na_2S_2O_3$.

b) Kaliumdichromat K, 4,9067 g/l, ebenso behandelt, ergab einen Restverbrauch von 0,74, 0,74, 0,74 ccm Thiosulfat, mithin sind im Mittel

35 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) = 40,74 ccm $Na_2S_2O_3$.

c) Permanganatlösung. 35 ccm $KMnO_4$ + 15 ccm KJ gut gemischt, um die Bildung grober Flocken zu vermeiden [1]), + 5 ccm 11,6 n-HCl 10 Minuten lang stehen gelassen, dann 40 ccm Thiosulfat aus der Pipette und den Rest aus der Bürette zugesetzt. Der Rest betrug 0,52, 0,50, 0,51 ccm, mithin sind im Mittel

35 ccm $KMnO_4$ = 40,51 ccm $Na_2S_2O_3$.

Hiernach ist das Kaliumdichromat K um 0,04 ccm auf 40,7 ccm stärker als das Dichromat B 1, und da es sich weiterhin als der wirkungskräftigste aller meiner Urstoffe erwiesen hat, soll es als Grundlage der späteren Zusammenstellung gewählt werden, damit zur größeren Übersichtlichkeit alle Abweichungen nach einer Richtung liegen. Es sind also

Ia. 100 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,098 ccm $K_2Cr_2O_7$ (B 1). [2])

---

[1]) Ließ man diese Vorsicht außer acht, so wurde das zugesetzte Thiosulfat auch unmittelbar durch das flockige Mangansuperoxydhydrat, welches sich noch nicht vollständig gelöst hatte, oxydiert, und zwar zu Schwefelsäure, so daß ein Minderverbrauch an Thiosulfat (40,31, 40,41, 40,40 ccm) entstand. Diese Fehlerquelle ist sorgfältig zu beachten!

[2]) Ich bin mir bewußt, daß die dritte Dezimale an sich wertlos ist, da durch die Versuchsfehler schon die zweite um einige Einheiten unsicher ausfällt. Ich halte sie aber fest, um nicht bei den später nötigen Umrechnungen auch die zweite Dezimale unnötig unsicher zu machen; sie dient also nur als Rechenziffer. Ferner möchte ich hier folgendes

Ferner sind 40,51 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) = 40,74 ccm $KMnO_4$, mithin

I b. 100 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,568 ccm $KMnO_4$.

Reihe II. Die Dichromate K und B1 sowie Permanganat mittels Ferrosulfat verglichen.

Mit denselben Lösungen wie in Reihe I wurde eine schwach saure, etwa 0,1 n starke Lösung von Ferrosulfat gemessen. Dichromat und Permanganat wurden aus derselben Pipette hinzugefügt, die Titrierung wurde stets mit Permanganat aus einer Bürette zu Ende geführt, und zwar unter Zusatz von wenig rotem Blulaugensalz als Endanzeiger; die entstandene Bläuung wird durch Permanganat in sehr gut zu beobachtender Weise verringert und verschwindet schließlich ganz.[1])

a) 30 ccm $FeSO_4$ + 5 ccm 9,2 n-H_2SO_4 + 25 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) aus Pipette gemischt, dann Blutlaugensalz zugesetzt und der Rest Permanganat aus einer Bürette. (Für den kleinen Rest gelten Dichromat

---

noch zu bemerken mir erlauben. Die Vergleichungen der verschiedenen Stoffe untereinander wurden, wenn irgend möglich, so eingerichtet, daß je zwei mit einem dritten (Hilfsstoff) unter gleicher Endanzeige verglichen wurden, so daß also der durch den zur Endanzeige nötigen Überschuß verursachte Fehler sich aufhob. Die abgemessenen Mengen wurden für jeden Versuch möglichst groß gewählt, um den Einfluß der unvermeidlichen Versuchsfehler zu verringern. Um nicht von dem Inhalt der Büretten und dem Nachlaufen der Flüssigkeiten abhängig zu sein, wodurch nach meiner Erfahrung recht erhebliche Unsicherheiten entstehen können, wurde stets der Hauptteil der zu vergleichenden Lösungen mit einer Pipette abgemessen und der (möglichst klein gehaltene) Rest bis zur Endeinstellung aus einer Bürette hinzugefügt. Auf diese Weise konnte nicht allein schneller gearbeitet werden, sondern es steigerte sich auch, wie besondere Versuche zeigten, nicht unerheblich die Genauigkeit. Natürlich wurde für die beiden zu vergleichenden Lösungen stets eine und dieselbe Pipette gebraucht; im übrigen waren Pipetten und Büretten genau durch Auswägung mit Wasser geprüft. Die Wärmeunterschiede wurden bei der Auffüllung der Lösungen in der Weise berücksichtigt, daß die Einstellung auf metrisches Liter bei 20° als Grundlage diente und jeder Grad Abweichung mit 0,2 ccm/l ausgeglichen wurde. Vor der Messung standen die zu vergleichenden Lösungen so lange in demselben Raum, bis sie fast genau gleiche Wärme angenommen hatten.

[1]) Genaueres über diese meines Wissens noch nicht bekannte Art der Vergleichung von Dichromat und Permanganat bitte ich im Anhange zu dieser Abhandlung nachzulesen.

und Permanganat als gleich stark.) Die gemessenen Reste betrugen 0,62, 0,62, 0,60, 0,61 ccm, mithin sind im Mittel

$$30 \text{ ccm } FeSO_4 = 25{,}61 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (K)}.$$

b) Ebenso mit $K_2Cr_2O_7$ (B 1). Die Reste betrugen hier 0,65, 0,63, 0,65 ccm, mithin sind im Mittel

$$30 \text{ ccm } FeSO_4 = 25{,}64 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (B 1)}.$$

c) 30 ccm $FeSO_4$ mit der Permanganatlösung in der Weise gemessen, daß auch hier gegen Schluß ein wenig rotes Blutlaugensalz zugesetzt und bis zum Verschwinden der Bläuung titriert wurde: die Schärfe der Einstellung erhöht sich hierdurch etwas gegen das gewöhnliche Verfahren. Die Reste aus der Bürette betrugen 0,76, 0,74, 0,77 ccm, mithin sind im Mittel

$$30 \text{ ccm } FeSO_4 = 25{,}76 \text{ ccm } KMnO_4.$$

Hieraus ergeben sich die Gleichungen:

$$\text{II a.}\quad 100 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (K)} = 100{,}117 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (B 1)} \quad \text{und}$$

$$\text{II b.}\quad 100 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (K)} = 100{,}585 \text{ ccm } KMnO_4.$$

Zwischen den beiden mit größter Sorgfalt gereinigten Dichromaten K und B1 wurde also ein Unterschied der Wirkung von 0,10 bzw. 0,12% festgestellt, und diese weit über die Versuchsfehler hinausgehende Abweichung wirft ohne Zweifel ein merkwürdiges Licht auf die bisherige verbreitete Meinung, Kaliumdichromat sei so leicht chemisch rein darzustellen.

Die von Wagner angeführten Vergleichungen verschiedener gereinigter Kaliumdichromate [1]) sind günstiger als die meinigen ausgefallen; aber ich darf hier wohl an das oben über die Wagnerschen Untersuchungen eines und desselben Dichromats Gesagte erinnern und unterlasse es, aus seinen Zahlen Folgerungen zu ziehen.

Die Schlußfolgerung aus den Gleichungen I und II geht dahin, daß die Oxydationsvorgänge bei Dichromat und Permanganat gegenüber Jodkalium und Ferrosulfat in saurer lufthaltiger Lösung gleichartig verlaufen. Eine erhöhte Wirkung der Dichromsäure auf Jodwasserstoff gegenüber derjenigen auf Ferrosulfat tritt nicht hervor, denn der Unterschied der Messungen (100,10 gegen 100,12 und 100,57 gegen 100,59) liegt innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler. Ich bemerke dies schon hier, weil es für spätere

[1]) A. a. O. S. 56 und 57.

Erörterungen von Wichtigkeit sein wird. Dieser Schluß wäre nur dann hinfällig, wenn man annehmen wollte, daß dem Dichromat auch gegen Eisenoxydul eine ähnliche erhöhte Wirkung, wie angeblich gegen Jodwasserstoff, zukäme, was aber meines Wissens niemals behauptet worden ist.

In neuerer Zeit habe ich eine ähnliche Vergleichung mit noch größeren Flüssigkeitsmengen ausgeführt, die ich jedoch erst weiter unten anführen möchte, da sie auch zur gleichzeitigen Aufklärung weiterer Beziehungen diente, die hier noch nicht erörtert werden können.

Wagner hat nun ausschließlich andere, als Urmaße für die Jodausscheidung in Vorschlag gebrachte Stoffe mit dem Kaliumdichromat verglichen[1]) und durchweg einen geringeren Wirkungswert bei den anderen Stoffen festgestellt, so für

Kaliumchromat	99,56 %
Kaliumbijodat	99,68 „
Natriumjodat	99,68 „
Kaliumjodat	99,56 „
Kaliumbromat	99,47 „
Natriumbromat	99,70 „
Im Durchschnitt	99,61 %

so daß also das Kaliumdichromat alle diese Salze durchschnittlich um rund 0,4 % an Jodausscheidungsvermögen übertrifft. Dies ist gewiß eine erstaunliche Tatsache, insbesondere deshalb, weil es sich bei diesen Prüfungen stets um denselben chemischen Vorgang: die Oxydation des in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffs, wenn auch durch die verschiedenen Mittel: Chromsäure, Jodsäure und Bromsäure, handelt. Daß hierbei auch die Chromsäure des Monochromats ein anderes Verhalten zeigt als diejenige des Dichromats, hat Wagner Anlaß zu Vermutungen gegeben, die er auch durch einige Versuche gestützt zu haben glaubte. Wie weit sie zutreffend sind, wird später in dieser Abhandlung ausführlich zu erörtern und nachzuprüfen sein.

Im Gegensatz zu Wagner habe ich mich nun in erster Linie bemüht, das Kaliumdichromat auch mit solchen, als Urmaße benutzten Stoffen zu vergleichen, die nicht für Jod-

[1]) A. a. O. S. 58—65.

messung dienen, um sozusagen aus dem Bannkreise dieses Oxydationsvorganges herauszukommen, da an ihm in mehrfacher Beziehung der Verdacht eines nicht glatten und von Nebenvorgängen freien Verlaufes haftet. Wie es bei Atomgewichtsbestimmungen wesentlich darauf ankommt, möglichst verschiedenartige chemische Vorgänge für die Ableitung des Wirkungsgewichtes zu benutzen, und wie hierbei die Zuverlässigkeit der ermittelten Atomgewichte um so günstiger beurteilt werden darf, je mehr verschiedene Ableitungen zu demselben Ergebnis führen; so liegt die Sache ja auch hier, denn es handelt sich für uns bei dem Dichromat eigentlich um nichts anderes, als um eine Atomgewichtsbestimmung auf dem Wege der Maßanalyse.

Es versteht sich, daß derartige Vergleichungen, wie die von mir ins Auge gefaßten, fast nur auf Umwegen möglich sind, und daher wird ganz besonderer Wert darauf gelegt werden müssen, durch die Art der Versuchsanstellung die unvermeidlichen Fehler so klein als irgend möglich zu halten, und namentlich den Einfluß der Endanzeiger durch stete Benutzung von Hilfsstoffen auszuschalten, wie es schon in den oben angeführten Versuchsreihen geschehen ist. Auf diese Weise läßt sich auch mit einfachen Mitteln eine recht hohe Genauigkeit erreichen, die jedenfalls für den hier verfolgten Zweck ausreichen dürfte.

Als gangbare Wege für die Vergleichung des Kaliumdichromats bieten sich meines Erachtens nur zwei. Der eine geht von der Oxydationskraft, der andere von der sauren Eigenschaft aus. Dagegen sind hier die Fällungsvorgänge, vor allem mit Baryumsalzen, auszuschließen, da sie bekanntlich durch „Mitreißen", d. h. Beimischung anderweitiger Verbindungen als der dabei ins Auge gefaßten, so gut wie niemals streng formelgerecht verlaufen.

Es lag mir begreiflicherweise besonders daran, die Eigenschaft des Dichromats als Säure zum Vergleichungsmittel zu machen, um von allen Oxydationsvorgängen, nicht bloß von der Jodausscheidung, unabhängig zu sein. Bekanntlich hat Ostwald den Satz aufgestellt[1]), daß sämtliche Oxydationen

[1]) Z. physik. Chem. 2, 127 (1888).

durch freie Säure katalytisch beeinflußt werden, und die Chromsäure zeichnet sich hierbei (nämlich in bezug auf ein Gemisch der Lösungen von Bromsäure und Jodwasserstoff) durch eine ihrer Leitfähigkeit gegenüber 73 mal größere Kontaktwirkung aus. Man kann Wagner nicht unrecht geben, wenn er hieraus die Möglichkeit ableitet, daß Chromsäure auch die Wirkung des in wäßrigen Lösungen enthaltenen Sauerstoffs auf Jodwasserstoff (oder Jodkalium in mineralsaurer Lösung) stark beschleunigt, und wenn er auf diesem Wege die Erhöhung des Wirkungswertes bei dem Dichromat zu erklären sucht. Ähnliche Beschleunigungen wären zutreffendenfalls auch bei anderen oxydierbaren Stoffen, z. B. Ferrosalzen, zu gewärtigen. Diese Aussicht verleidete mir anfangs die Benutzung der Oxydationsvorgänge für meine Vergleichungen, bis ich durch eigene Versuche die Haltlosigkeit der besprochenen Vermutungen festzustellen vermochte.

Doch hiervon später! Mögen zunächst die Bemühungen geschildert werden, das Kaliumdichromat als Säure mit anderen Säuren von genau bekanntem Wirkungswerte zu vergleichen.

Kaliumdichromat als Urstoff für Säuremessung.

Wie schon erwähnt, hat M. Richter zuerst Dichromat mit Alkali und Phenolphtalein gemessen. Seine Angabe, daß der Farbenumschlag leicht und genau zu beobachten ist, besonders bei Hinzuziehung einer entsprechend starken Auflösung von Monochromat, fand ich bestätigt, sowohl für Tageslicht wie für Auerlicht. Noch schärfer sieht man den Umschlag bei gelbem Licht, z. B. einer Petroleumlampe — in welchem die Monochromatlösung farblos ist — oder gar der Natriumflamme — die sowohl Di- als Monochromatlösungen farblos erscheinen läßt, dagegen die Phenolphtaleinfärbung als grau bis schwarz. Ich versuchte daher zunächst die Messung mit 0,1 n-Kalilauge.

Reihe III. 0,05 n-Kaliumdichromat B 1 mit 0,1 n-Salzsäure verglichen.

7,7221 g $K_2Cr_2O_7$ (B 1), bei 100° getrocknet und gewogen, wurden bei 19,5° zu 999,9 ccm aufgelöst; die Flüssigkeit war somit für Säuremessung 0,0525 n (7,7221/147,1). Die Kalilösung war frisch mit Leit-

fähigkeitswasser hergestellt. Die Salzsäure wurde durch Vergleichung mit 0,1 n-NaCl-Lösung als genau 0,1 n festgestellt. Zum Endanzeiger diente Phenolphtalein. Eine Vorprobe wurde als Vergleichslösung für die Endfärbung benutzt und auf beginnende Rötung titriert.

1. Je 40 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 20 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Gemessene Reste: 0,42, 0,39, 0,43, 0,40, im Mittel 0,41 ccm KOH, mithin sind $40 \times 0{,}5250 = 21{,}00$ ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7 = 20{,}41$ ccm KOH, oder

100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7 = 97{,}19$ ccm KOH.

2. Je 25 ccm 0,1 n-HCl + 20 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen: 4,34, 4,30, 4,35, im Mittel 4,33 ccm KOH, mithin waren 25 ccm HCl = 24,33 ccm KOH, oder

100 ccm 0,1 n-HCl = 97,32 ccm KOH.

Hieraus ergibt sich:

III. 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (B 1) = 99,87 ccm 0,1 n-HCl (Phen., KOH).

Eine andere Probe umkrystallisiertes Kaliumdichromat wurde in ungefährer Stärke der 0,1 n-Lösung für Jodmessung verwendet und sowohl mit der in Reihe III verwendeten 0,1 n-Salzsäure als auch mit einer durch Auflösung von 6,3024 g krystallisierter Oxalsäure zu 1000 ccm bei 20° frisch hergestellten 0,1 n-Oxalsäure verglichen.

Reihe IV. Kaliumdichromat B2 mit 0,1 n-Salzsäure und 0,1 n-Oxalsäure verglichen.

4,9358 g $K_2Cr_2O_7$ (B 2), nach dem Trocknen bei 100° abgewogen, wurden bei 19,2° zu 999,8 ccm aufgelöst, die Flüssigkeit war mithin für Jodmessung 0,100663 n und für Säuremessung 0,033554 n.

1. Je 75 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 25 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen: 0,62, 0,61, 0,61, im Mittel 0,61 ccm KOH, also waren 75 ccm $K_2Cr_2O_7 = 25{,}61$ ccm KOH, oder

100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7 = 101{,}77$ ccm KOH.

2. Je 50 ccm 0,1 n-HCl + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen: 0,82, 0,89, 0,86, im Mittel 0,86 ccm KOH, mithin waren

100 ccm 0,1 n-HCl = 101,72 ccm KOH.

3. Je 50 ccm 0,1 n-Oxalsäure + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen: 0,87, 0,87, im Mittel 0,87 ccm KOH, mithin waren

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 101,74 ccm KOH.

Dies ergibt:

IV. 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (B 2) = 100,05 ccm 0,1 n-HCl (KOH, Phen.),
= 100,03 ccm 0,1 n-Oxals. (KOH, Phen.).

Ein bemerkenswerter Überwert des Kaliumdichromats tritt also in Reihe IV bei der Messung mit Kali und Phenolphtalein nicht hervor; die Probe B 1 in Reihe III ergab sogar einen Unterwert gegen 0,1 n-Salzsäure von 0,13 %. Die beiden Dichromate zeigten unter sich eine Abweichung von 0,18 %, doch scheint diese nicht an den, aus dem gleichen Rohstoff in zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen erhaltenen Proben B 1 und B 2 zu liegen, sondern auf einen Einfluß der Verdünnung zurückgeführt werden zu müssen. Dies wird durch eine weitere Säuremessung bestätigt, die ich mit dem für Jodausscheidung viel stärker überwertigen Dichromat K ausführte, und die dennoch überraschenderweise einen noch geringeren Säurewert ergab. Bei dieser Vergleichung benutzte ich nämlich, um auch Richter gerecht zu werden, eine Lösung von 14,71 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter, die also 0,1 n für Säuremessung ist. Da die Möglichkeit berücksichtigt werden mußte, daß ein Kohlensäuregehalt der Alkalilauge gegenüber der schwachen Chromsäure eine größere Rolle spielen könnte, als gegen starke Säuren, so wurde auch gleichzeitig eine Messung mit Kalkwasser ausgeführt; Barytwasser konnte wegen der Bildung des Niederschlages von Baryumdichromat und -chromat nicht in Betracht kommen. Hierbei durfte die Schlußtitrierung mit Kalilauge geschehen, weil nur geringe Mengen von dieser erforderlich waren.

Reihe V. 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$(K) mit 0,1 n-Salzsäure durch Kalkwasser und durch Kalilauge verglichen.

1. Je 50 ccm 0,1 n-HCl + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen: 1,01, 1,01, 1,01, im Mittel 1,01 ccm KOH, mithin waren

50 ccm 0,1 n-HCl = 51,01 ccm KOH.

2. Je 50 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betrugen 0,89, 0,91, 0,90, im Mittel 0,90 ccm KOH, mithin waren

50 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ = 50,90 ccm KOH.

Dies ergibt:

Va. 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$(K) = 99,784 ccm 0,1 n-HCl (KOH, Phen.).

3. Bei dem Kalkwasser wurde wegen dessen etwaiger Veränderung abwechselnd mit Salzsäure und Dichromat gemessen.

35 ccm	HCl	+ 75 ccm	Kalkw.	+	Phen.	erforderten	noch	1,69 ccm			KOH
35 „	„	+ 75 „	„	+	„	„	„	1,67 „			„
35 „	$K_2Cr_2O_7$	+ 75 „	„	+	„	„	„		1,56 ccm		„
35 „	„	+ 75 „	„	+	„	„	„		1,54 „		„
35 „	„	+ 75 „	„	+	„	„	„		1,58 „		„
35 „	HCl	+ 75 „	„	+	„	„	„	1,69 „			„
35 „	„	+ 75 „	„	+	„	„	„	1,71 „			„
							im Mittel	1,69 ccm	bzw. 1,56 ccm		KOH.

Der Unterschied beträgt hier 0,13 ccm KOH und zwar auf 35,63 ccm, nämlich

$$35 \times \frac{50{,}90}{50} \text{ ccm nach 2,}$$

mithin ergibt sich hier

Vb. 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 99,635 ccm 0,1 n-HCl (Kalkwasser, Phen.).

Man erkennt also, wie der Säurewert um so mehr abnimmt, je stärker die Lösung ist, und es ergibt sich zweifelfrei, daß Kaliumdichromat als Urstoff für Säuremessung mit Phenolphtalein unbrauchbar ist, wenn man auf einige Genauigkeit nicht verzichten will, obwohl der Farbenumschlag sehr leicht beobachtet werden kann.

Es konnte mir nach diesem Ergebnis für den vorliegenden Zweck nicht daran liegen, die Säuremessungen noch eingehender zu studieren. Die Erscheinung des Unterwertes gegen Alkali hat heute nichts Rätselhaftes mehr an sich, da wir sie auf die hydrolytische Spaltung des Kaliumchromats zurückzuführen vermögen. Wäre sie früher schon festgestellt worden, so hätte sie den uns heute müßig erscheinenden Streit um die Betrachtung des Kaliumchromats als eines neutralen oder eines basischen Salzes noch mehr verwirrt. Richter kannte die alkalische Reaktion des Kaliumchromats gegen Lackmus und Kurkuma, dagegen erklärt er irrtümlicherweise das Salz für neutral gegen Phenolphtalein. In Wirklichkeit rötet sich selbst eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat erheblich, und zwar um so mehr, je mehr Phenolphtalein man zusetzt, und das Auftreten des Absorptionsstreifens im Grün zeigt, daß es sich um den bekannten roten Farbstoff handelt. Diese Tatsache bietet denn auch die äußerliche Erklärung dafür, weshalb der Endpunkt der Messung bei den obigen Versuchen zu früh erreicht wurde. Richter war übrigens trotz seiner irrigen Angabe nahe genug daran, den Unterwert des Dichromats für

Säuremessung aufzufinden, denn dies zeigt seine Bemerkung, man solle nur sehr wenig Phenolphtalein zusetzen, „da durch größere Mengen die Endreaktion verlangsamt werde". Hiermit soll nämlich nicht gesagt werden, daß die Rötung bei viel Phenolphtalein erst später — nach dem Zusatz von mehr Alkali — eintrete; im Gegenteil wird sie dann nämlich schon früher eine bleibende. Der wirkliche Sinn der Bemerkung wird klar, wenn man den Verlauf der Erscheinungen bei ziemlich schneller Zugabe von Alkali beobachtet. Es treten dann nämlich schon frühzeitig vorübergehende starke Rötungen auf, die um so langsamer wieder verschwinden, je mehr man sich dem Neutralpunkt nähert, und je mehr Phenolphtalein zugegen ist. Diese „Nachblassungen" beobachtet man ja in ganz ähnlicher Weise, wenn eine Auflösung von Kohlensäure in Wasser mit Phenolphtalein und Alkali versetzt wird, und in beiden Fällen ist die Erklärung auch dieselbe. Denn Chromsäure wie Kohlensäure vermögen als schwache Säuren die ziemlich widerstandsfähige rote Verbindung des Phenolphtaleins, die bei stellenweisem Vorwalten von Alkali entsteht, nur langsam wieder zu zerlegen. Die Menge des entstandenen Farbstoffs richtet sich aber offenbar nach der Menge des Phenolphtaleins, die man zugesetzt hat, folglich kürzt man die Nachblassungen um so mehr ab, je sparsamer man es verwendet, während man dabei aber den Neutralpunkt erst später erreicht. So erklärt es sich auch wohl, weshalb Richter den erheblichen Unterwert des Kaliumdichromats zu übersehen vermochte.[1])

Kaliumdichromat mit anderen Urstoffen auf Umwegen verglichen.

Nach dem Scheitern der Säuremessung mit Dichromat bleibt nur der Weg durch die Oxydationsvorgänge zur Ver-

[1]) Ammoniumchromat zerfällt noch leichter als Kaliumchromat; will man es krystallisiert erhalten, so muß man die Lösung unter stetem Zusatz von Ammoniak bei höchstens 60° abdampfen. Mohr (Zeitsschr. f. analyt. Chem. 11, 278) vermochte durch Destillation von 2 g K_2CrO_4 mit 2 g NH_4Cl 0,187 g NH_3 in Freiheit zu setzen, sodaß also dabei alles Chromat in Dichromat überging — die Berechnung ergibt sogar nur 0,175 g NH_3. Auf diesen Versuch stützte Mohr seine Ansicht, daß das Chromat ein alkalisches und das Dichromat ein neutrales Salz sei.

gleichung mit anderen Urstoffen übrig; wir müssen uns also diesem nun wieder zuwenden.

Die Zahl der Stoffe, welche durch Chromsäure bzw. Dichromat in saurer Lösung bei passender Verdünnung oxydiert werden, ist allerdings ziemlich groß. Berücksichtigt man aber die bei der vorliegenden Aufgabe zu stellenden scharfen und besonderen Bedingungen, so bleibt kein einziger davon übrig, der als brauchbarer Hilfsstoff zu betrachten wäre.

Um nicht zu ausführlich zu werden, übergehe ich die verschiedenen Bedenken, die mir gegen jene vorzuliegen scheinen. Besonders zu bedauern ist es unter diesen Umständen, daß Oxalsäure, die einzige zuverlässige „Brücke zwischen Sauerstoff- und Säuremessungen", sich mit Chromsäure nicht glatt oxydieren läßt. Alle meine Bemühungen, dies durch besondere Mittel zu erreichen, sind vergeblich gewesen.

Da nun ihre Mitwirkung hier gar nicht entbehrt werden kann, so bleibt nichts übrig, als noch das Permanganat als Hilfsstoff einzuschieben, indem man dieses einerseits durch weitere Hilfsstoffe (Jodwasserstoff, Ferrosulfat) mit dem Dichromat, anderseits unmittelbar mit der Oxalsäure vergleicht. Von der Oxalsäure führt dann der Weg über die Salzsäure zum Chlornatrium und Chlorammonium. Diese beiden Salze nehme ich als Grundlage an, weil sie lediglich aus zwei einwertigen Atomen (bzw. einer einwertigen Gruppe) zusammengesetzt sind, weil mir keinerlei Tatsachen oder Hypothesen bekannt sind, die den Verdacht begründen könnten, der eine oder der andere Bestandteil sei darin auch nur im geringsten Überschuß gegen den anderen enthalten — wie es bei Verbindungen zwei- und mehrwertiger Atome in viel häufigerer Weise der Fall zu sein scheint, als man bisher anzunehmen geneigt war[1]) — und weil sie leicht rein und wasserfrei darzustellen und

[1]) Sehr bedeutsam war mir daher, wie man nach Obigem verstehen wird, eine kürzlich aufgefundene Äußerung von Mohr (Ann. Chem. (1858) 99, 198), wonach „Berzelius ein großer Verehrer des Chlorsilbers als Resultates einer Zersetzung" gewesen sei, da es „eine konstante Zusammensetzung hat und niemals andere Stoffe mit niederreißt". Auch bei dem Chlorsilber handelt es sich um eine Verbindung von zwei einwertigen Atomen, deren Vorzüge der große Meister schon damals erkannte.

auf ihre Reinheit zu prüfen sind. Schließlich erscheinen auch die Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente genügend festgestellt, um voraussetzen zu können, daß beträchtliche Änderungen an ihnen nicht mehr vorkommen werden.

Über den letzten Teil des gekennzeichneten Weges: von der Oxalsäure zum Chlornatrium, habe ich schon früher[1]) meine Erfahrungen ausführlich mitgeteilt und bin zu dem Ergebnis gekommen, daß reine krystallisierte Oxalsäure im Wirkungswerte mit reinem, bei 500° entwässertem Chlornatrium völlig übereinstimmt. Diese Übereinstimmung war keine zufällige, da die drei verwendeten Proben Oxalsäure sehr verschieden alt (von 1897, 1900 und 1905) waren, von verschiedenen Darstellern stammten und sehr verschieden fein krystallisiert, aber sämtlich frei von Asche waren, sowie unter sich ebenfalls höchst genau, nämlich auf 0,01 %, übereinstimmten. Derartig reine Oxalsäure „für Analyse" ist von den bekannten Firmen seit Jahren zu beziehen, und sie neigt auch bei langjähriger Aufbewahrung in Flaschen mit Glasstopfen nicht zur Verwitterung, so daß man unbedenklich die lufttrockene krystallisierte Oxalsäure als einen zuverlässigen Urstoff sowohl für Sauerstoff-, wie für Säuremessung erklären darf; die gegen sie in den letzten Jahrzehnten erhobenen Einwendungen sind unter solchen Umständen nicht berechtigt. Über die Haltbarkeit der verdünnteren Lösungen (etwa von 0,2 n an) werde ich demnächst an anderer Stelle meine Erfahrungen mitteilen.

Es ist hier somit nur noch das Verhältnis der Wirkungswerte von Kaliumdichromat und Oxalsäure festzustellen. Da die spezifischen Gewichte dieser beiden Stoffe erheblich verschieden sind, so sei zunächst geprüft, welchen Einfluß die Abwägung in Luft auf das Ergebnis hat. Nimmt man das spezifische Gewicht der Oxalsäure nur zu 1,5 an[2]), dasjenige des Dichromats zu etwa 3[3]), so zeigt die Berechnung, daß Oxalsäure

$$100 \times 0{,}0012 \times \left(\frac{1}{1{,}5} - \frac{1}{8{,}4}\right) = 0{,}046\,\%,$$

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, S. 23—51.

[2]) Ich habe keine Angabe darüber finden können.

[3]) Schröder, (Ann. Chem. 1874, 174, 249) bestimmte es zu 2,69 bis 2,72; Krüss und Jäger (Ber. 1889) fanden dagegen bei 0° 3,531!

Kaliumdichromat aber

$$100 \times 0{,}0012 \times \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{8{,}4}\right) = 0{,}026\,\%$$

an Gewicht verliert, also in Luft mit Messinggewichten entsprechend höhere Mengen abgewogen werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen, um den es sich bei der Vergleichung der beiden Stoffe lediglich handelt, beträgt mithin nur 0,02 %, und zwar erscheint das Dichromat um diesen Betrag schwächer als die Oxalsäure; er kommt also kaum in Betracht.

Die Vergleichung ist nun derart auszuführen, daß zunächst 0,1 n-Dichromat und Permanganat nebeneinander durch Jodmessung oder Ferrosulfat verglichen, dann dasselbe Permanganat mit 0,1 n-Oxalsäure eingestellt wird.

Reihe VI. Kaliumdichromat (K) mit Oxalsäure (K) durch Permanganat verglichen.

Hierzu wurde dieselbe Permanganatlösung wie in den Reihen I und II verwendet, deren Verhältnis zu dem Dichromat (K) oben schon festgestellt ist.

1. Je 50 ccm 0,1n-Oxalsäure wurden unter Zusatz von 5 ccm 9,2 n-SO_2 auf 60° erwärmt, dann 50 ccm $KMnO_4$ aus Pipette und der Rest aus Bürette hinzugefügt. Restverbrauch: 0,19, 0,18, im Mittel

0,185 ccm $KMnO_4$.

2. Je 50 ccm 0,1 n-Oxalsäure + 5 ccm SO_2 unter Zusatz von etwa 0,1 g krystallisiertem $MnSO_4$ ohne Erwärmen mit $KMnO_4$ gemessen. Restverbrauch: 0,195, 0,17, im Mittel

0,183 ccm $KMnO_4$.

3. Wurde $MnSO_4$ wie bei 2. zugesetzt und erwärmt, so ergab sich nur ein Restverbrauch von 0,15, 0,15 ccm $KMnO_4$, ich glaube jedoch dieses Verfahren nicht als maßgebend ansehen zu dürfen, weil Mangansalze beim Erwärmen offenbar katalytisch zwischen Oxalsäure und Sauerstoff (in der Lösung enthalten) wirken.

Aus 1. und 2. ergibt sich also im Mittel:

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 100,368 ccm $KMnO_4$ (auf Rötung titr.).

In den Reihen I und II ist das Verhältnis des Dichromats (K) zu dem Permanganat durchschnittlich zu 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,577 ccm $KMnO_4$ gefunden worden, jedoch mit einer Dichromatlösung, die 4,9067 g im Liter ent-

hielt, mithin um 0,069 % zu stark war.[1]) Es ergibt sich also ein Unterschied zwischen dem Dichromat (K) und der Oxalsäure (K) von 0,209—0,069 %, mithin lautet die neue Gleichung:

VI. 100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,140 ccm 0,1 n-Oxalsäure (K) (Permanganat auf Rötung).[2])

Da die Oxalsäure (K) sich um 0,01 % stärker als reines Chlornatrium erwiesen hatte (vgl. meine Aufstellung in Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1916, S. 48), so berechnet sich das Verhältnis des Dichromats (K) zu dem Chlornatrium wie folgt:

100 ccm 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,13 ccm 0,01-NaCl.

Hier ergibt sich also ein viel geringerer Überwert des Dichromats über das bezüglich seiner genauen Zusammensetzung unverdächtige Chlornatrium, im Vergleich zu den von J. Wagner 1898 gefundenen Zahlen, die auf heutige Atomgewichte umgerechnet, 0,2—0,3 % Abweichung zeigen. Wie ich schon andeutete, erwies sich das Kaliumdichromat (K) als das stärkste sämtlicher von mir untersuchten Dichromatproben. In früheren Jahren habe ich meinen Bedarf durch mehrfaches Umkrystallisieren guter Handelsware selbst hergestellt; die

[1]) Die Versuche wurden 1910 angestellt, als das Atomgewicht des Chroms noch zu 52,1 festgesetzt war.

[2]) Ich unterlasse es, die oben berechnete Verbesserung für Abwägung im leeren Raum anzubringen. Sie würde den Unterschied auf 100 : 100,16 vergrößern; aber es wäre geradezu verkehrt, sie hier zu berücksichtigen, weil niemand bei der Anwendung der Urstoffe anders als in Luft abwägen wird. Nur muß man sich einmal darüber klar werden, welche Abweichung von den für Massenverhältnisse und nicht für Gewichtsverhältnisse gültigen Atomgewichten man sich damit gestattet. — Will man das Verhältnis theoretisch genau feststellen, so muß auch berücksichtigt werden, daß Permanganat im Überschuß zur Erzeugung der Rötung zugesetzt worden ist. Das Zuviel betrug nach besonderen Versuchen nur etwa 0,02 ccm auf 100 ccm, da zur Lösung der Oxalsäure Leitfähigkeitswasser verwendet und die Schwefelsäure vorgefärbt worden war. Hierdurch erscheint also der Wirkungswert der Oxalsäure um 0,02 % zu hoch, und das wirkliche Verhältnis würde richtiger durch die Gleichung

100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,18 ccm Oxalsäure (K)

dargestellt werden. Der Zweck meiner Darlegungen ist aber nicht eine theoretische Erörterung, sondern die Ermittelung der Abweichungen unter den Urstoffen bei deren praktischer Anwendung.

Reste davon, welche noch vorhanden waren, als ich auf Wagners Abhandlung aufmerksam wurde, verglich ich mit dem Dichromat (K) in der oben geschilderten Weise und fand z. B. bei dem Dichromat (B 1) den großen Unterschied gegen (K) von 0,11 % (Durchschnitt der Gleichungen Ia und IIa). Für das Dichromat (B 1) bleibt mithin ein Unterschied im Wirkungswerte von nur 0,03 % gegen Oxalsäure (K) und nur 0,02 % gegen Chlornatrium übrig. So erklärt es sich, daß ich im Jahre 1906[1]) bei der Berichtigung einer irrtümlichen Auffassung Metzls[2]) über die Angaben von Zulkowski für die Genauigkeit der Titerstellung mit Kaliumdichromat eintrat; denn die Unrichtigkeit der Zulkowskischen Berechnungen war mir damals noch nicht aufgefallen, so daß ich die scheinbar von ihm festgestellten Überwerte auf das höhere Atomgewicht des Chroms (52,48) schob, welches er benutzte.

Aus den geschilderten Untersuchungen darf der Schluß gezogen werden, daß es sich bei dem Überwert des Kaliumdichromats nicht um eine gleichmäßige, sondern vielmehr um eine den verschiedenen Proben in erheblich wechselnder Stärke zukommende Eigenschaft handelt. Daher können dieser Erscheinung auch Ursachen nicht zugrunde liegen, die bei gleichzeitiger und gleichmäßiger Behandlung mehrerer Proben für diese in gleichem Maße in Betracht kommen würden. Wagner glaubte bewiesen zu haben[3]), daß der in den Lösungen enthaltene Sauerstoff sich an der Oxydation des Jodwasserstoffs beteiligt, und vermutete, daß die Chromsäure diesen Vorgang „katalytisch" beeinflußt. Aber schon bei der Vergleichung seines Dichromats mit reinem und trockenem Kaliumchromat fand er[4]), daß dieses Monochromat im Wirkungswerte nicht mit dem Dichromat, sondern vielmehr mit den anderen Jod ausscheidenden Urstoffen übereinstimmte, also keinen Überwert zeigte, eher sogar einen auffallend niedrigen Wert, der sich auch nach den heute geltenden Atomgewichten zu 99,56 % berechnet, da das Ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 278.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 156.
[3]) A. a. O., S. 67ff. [4]) A. a. O., S. 59.

hältnis der Wirkungswerte von Monochromat zu Dichromat sich von

$$\frac{6{,}4810}{4{,}9097} = 1{,}3201 \text{ (1898) zu } \frac{6{,}4738}{4{,}9033} = 1{,}3202 \text{ (1915),}$$

also noch nicht einmal um 0,01 % verschoben hat. Die Lösung des Monochromats enthält nun ebensoviel Chromsäure, wie die des Dichromats, daher muß Wagner, um den Unterschied in der Wirkung zu erklären, zu der Annahme greifen, die Dichromsäure wirke katalytisch, die gewöhnliche Chromsäure aber nicht.

Über diese Fragen und weitere Vergleichungen habe ich eine größere Anzahl von Untersuchungen ausgeführt, die ich in einer nachfolgenden Abhandlung zu besprechen gedenke. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse werde ich daher auch erst am Schlusse der ganzen Arbeit bringen.

Anhang.

A. Unmittelbare Vergleichung von Dichromat- und Permanganatlösung.

Für die Einstellung von Permanganatlösungen bieten sich bekanntlich viele Wege. Der Hüttenchemiker zieht hierbei aus naheliegenden Gründen das Eisen oder dessen Verbindungen der Oxalsäure oder irgend welchen anderen durch Permanganat oxydierbaren Stoffen vor. Mohrsches Salz (Ferroammoniumsulfat) sowie Volhardsches Salz (Ferriammoniumsulfat) haben sich für genaue Einstellungen unbrauchbar gezeigt; Eisendraht ist ebenfalls nicht völlig zuverlässig, desgleichen elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen. Heute geht man in Deutschland meistens von reinem geglühtem Eisenoxyd aus; die Vorbereitung der Einstellung ist dabei aber umständlich, also für häufigere Ausführungen unbequem. Kann man anstatt dessen einen Stoff benutzen, der sowohl im festen Zustande wie auch in wäßriger Lösung unveränderlich ist, so liegt darin eine Erleichterung; man braucht seinen Wirkungswert im Verhältnis zu Eisen oder Eisenoxyd nur einmal für eine größere Menge, z. B. 1 kg, festzustellen und gewinnt dadurch für viele Jahre ein zuverlässiges und bequemes Urmaß.

Hierfür eignet sich Kaliumdichromat in hervorragender

Weise, und es lag daher nahe, eine möglichst einfache und allgemein verwendbare, besonders auch mit größeren Flüssigkeitsmengen ausführbare Vergleichung von Dichromat mit Permanganat aufzusuchen. Das bekannte Jodverfahren ist zwar genau (wenn es sorgfältig ausgeführt wird), aber ziemlich kostspielig und daher nicht überall benutzbar.

Nun lassen sich Ferrosalze unmittelbar sowohl mit Dichromat wie mit Permanganat messen, aber die Endanzeige muß im ersten Fall durch Tüpfeln festgestellt werden, und das Verfahren ist daher wenig beliebt, seitdem man durch das Permanganatverfahren verwöhnt worden ist. Auch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß durch die verschiedene Grundlage der Endanzeigen eine Abweichung hervorgerufen wird. Um auch hierin Gleichmäßigkeit zu erreichen, benutze ich ein Verfahren, dessen Beschreibung hier folgen mag, da ich in der Literatur nichts darüber zu finden vermochte.

Eine beliebige Ferrosulfatlösung — nur bei der ersten Einstellung des Dichromats hat man die aus abgewogenem Eisenoxyd hergestellte Lösung hierfür nötig — wird zunächst mit Permanganat gemessen, ein zweites Mal mit Dichromatlösung bis nahe zum Endpunkt versetzt und dann mit demselben Permanganat fertig titriert. Nach kurzer Übung stört die grüne Färbung der entstandenen Chromosalzlösung das Auge nicht mehr; ihr lebhafter Glanz wird durch den geringsten Überschuß von Permanganat so herabgesetzt, daß man die Veränderung auch ohne Vergleichslösung bei Tages- oder Lampenlicht erkennt. Sollte dies dennoch nicht gelingen, so kann man das Grün dadurch heller machen, daß man mit Phosphorsäure ansäuert, wie schon Meineke[1]) für die Bestimmung der Chromsäure durch Jodmessung vorgeschlagen hat.

Man kann sich auch noch anderer Mittel bedienen, um den Endpunkt zu erkennen, und ich halte es nicht für überflüssig, zwei weitere Verfahren anzugeben, da die Empfindlichkeit der Augen für Farbenumschläge bei verschiedenen Beobachtern wechselt und somit eine Auswahl verschiedenartiger Übergangsfärbungen erwünscht ist, damit jeder die für ihn bequemste heraussuchen kann.

---

[1]) Ann. Chem. (1891) 261, 347.

Zunächst versuchte ich mit Erfolg die Ausgleichung der grünen Chromosalzfarbe durch Zusatz einer Lösung von 20 g Kobaltsulfat zu 100 ccm. Fügt man diese allmählich zur Mischung von Ferrosulfat und Dichromat, wenn von der ersteren noch ein kleiner Überschuß vorhanden ist, so läßt sich leicht ein Grau erzeugen, welches frei von Grün- oder Rotstich ist. Permanganat verändert diese Färbung nicht, solange noch Ferrosulfat zugegen ist, aber schon ein ganz geringer Überschuß erzeugt einen deutlich sowohl bei Tage wie bei Lampenlicht wahrnehmbaren Stich ins Rote.

Für blauempfindliche Augen eignet sich ganz besonders ein anderes Verfahren. Setzt man nämlich der Mischung von Ferrosalz und Dichromat oder Permanganat, die noch eine eine kleine Menge Ferrosalz enthält, eine stark verdünnte Lösung von rotem Blutlaugensalz in geringer Menge zu, so erscheint das satte Blau des bekannten Turnbullschen Farbstoffs, aber kein Niederschlag. Der Zusatz von Permanganat bewirkt nun, sobald das Ferrosalz zu Ende geht, eine schnelle Verminderung der Bläuung, bis schließlich das reine Chromgrün übrig bleibt. Dieser Übergang ist leicht zu verfolgen, gegen Schluß weiß man nach einiger Übung im Voraus, wieviel Permanganat noch zur Erreichung des Endpunktes fehlt. Man vermeide aber einen zu starken Zusatz von Blutlaugensalz, weil sich dadurch ein blauer Niederschlag bildet, auf den das Permanganat zwar auch, aber weit langsamer entfärbend wirkt, so daß leicht ein Mehrverbrauch entsteht. Die Wirkung auf die blaue Lösung erfordert dagegen für jeden Tropfen oder Teil eines Tropfens Permanganat nur wenige Sekunden. Ein Überschuß erzeugt zwar aus dem Chromgrün wieder ein Blau, aber von ganz anderer Art, als das vorhergehende. Die Endanzeige mit rotem Blutlaugensalz wird, wenn man sie bei dem Dichromat anwendet, zweckmäßig auch bei dem mit diesem verglichenen Permanganat benutzt; der Umschlag erfolgt dann natürlich von blau in farblos.

Will man sich einer Vergleichslösung für die grüne Chromsalzfärbung bedienen — was ich aber als unnötig nicht anrate — so weise ich darauf hin, daß zwar eine durch vorläufige Messung gewonnene Mischung sich hierzu eignet, daß sie aber nach einigem Stehen ein wenig bläulich wird. Diese Verände-

rung hängt nicht mit dem Blutlaugensalz zusammen, denn sie tritt in allen ähnlichen Chromosalzlösungen, auch bei dem vorhin beschriebenen Verfahren ohne Zusätze und bei der Jodmessung, ein, und ich erkläre sie mir durch die Bildung eines Doppelsalzes von Chromosulfat mit Kalium- oder Natriumsulfat. Die Endfärbung muß also dann etwas heller grün sein, als die Vergleichslösung.

Nach diesen Erklärungen werden die folgenden Versuche verständlich sein, die sämtlich ohne Vergleichslösung ausgeführt wurden.

Reihe VII. 0,1 n-Kaliumdichromat mit Permanganat mittels $FeSO_4$ verglichen.

Es wurde eine Lösung von Ferrosulfat unter Zusatz von 50 ccm starker Schwefelsäure auf 1000 ccm hergestellt, die etwas stärker als 0,1 n war.

1. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $KMnO_4$ aus Pipette; dann mit $KMnO_4$ aus Bürette auf Rötung titriert. Restverbrauch: 1,92, 1,92 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,92 ccm $KMnO_4$.

2. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $KMnO_4$ + 1 ccm rotes Blutlaugensalz; dann mit $KMnO_4$ aus Bürette auf Verschwinden der Bläuung titriert. Restverbrauch: 1,94, 1,95 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,945 ccm $KMnO_4$.

3. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $K_2Cr_2O_7$ (aus derselben Pipette wie vorhin); dann mit $KMnO_4$ aus Bürette auf Verfärbung titriert. Restverbrauch: 1,93, 1,95 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,94 ccm $K_2Cr_2O_7$.

4. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 1 ccm rotes Blutlaugensalz; dann mit $KMnO_4$ auf reines Chromgrün titriert. Restverbrauch: 1,93, 1,93 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,93 ccm $K_2Cr_2O_7$.

5. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 3,0 ccm $CoSO_4$-Lösung; dann mit $KMnO_4$ aus Bürette bei Lampenlicht auf Rotstich titriert. Restverbrauch: 1,93, 1,96 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,945 ccm $K_2Cr_2O_7$.

6. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $K_2Cr_2O_7$; dann ohne Zusätze bei Lampenlicht auf Ausbreitung der Verfärbung titriert. Restverbrauch: 1,92, 1,93 ccm $KMnO_4$.

Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,925 ccm $K_2Cr_2O_7$.

7. Je 50 ccm $FeSO_4$ + 50 ccm $KMnO_4$ usw. wie bei 1. zur Prüfung der Veränderung der $FeSO_4$-Lösung. Restverbrauch: 1,91, 1,89 ccm $KMnO_4$.
Mittel: 50 ccm $FeSO_4$ = 51,90 ccm $KMnO_4$.

Mittels Jodmessung wurde außerdem festgestellt, daß die hier verwendeten $K_2Cr_2O_7$- und $KMnO_4$-Lösungen genau gleich stark waren. Wie man sieht, weichen alle obigen Ergebnisse nur in den Grenzen der unvermeidlichen Versuchsfehler guter Titrierverfahren voneinander ab.

Sind die beiden Lösungen nur wenig verschieden im Werte, so kann man den Restverbrauch an Permanganat einfach der Dichromatlösung zuzählen, wie es auch oben geschehen ist. Bei stärkeren Unterschieden muß die folgende Berechnung eintreten:

Sind 100 ccm $FeSO_4$ = 100 ccm $KMnO_4$ + x ccm $KMnO_4$ = 100 ccm $K_2Cr_2O_7$ + y ccm $KMnO_4$, so sind
100 ccm $K_2Cr_2O_7$ = (100 + x − y) ccm $KMnO_4$.

Ist nun die Dichromatlösung genau 0,1 n stark, so beträgt der Wirkungswert der Permanganatlösung

$$\frac{100}{100 + x - y} \cdot 0{,}1 \text{ n.}$$

Dieses Vergleichungsverfahren habe ich namentlich in früheren Jahren vielfach benutzt, als mir der Überwert des Kaliumdichromats noch nicht bekannt war; es erwies sich als sehr bequem, da man die Lösung des Dichromats unbegrenzt lange aufbewahren kann, ohne eine Veränderung ihres Wirkungswertes befürchten zu müssen, nur darf sie nicht im unmittelbaren Sonnenlichte stehen. Zuweilen zeigt sie nach einiger Zeit die Erscheinung der „Fettigkeit", d. h. sie benetzt die Wandungen der Aufbewahrungsflasche nicht mehr gleichmäßig. Dann wird es nötig, bei der Messung darauf zu achten, daß wenigstens die Pipette keine trockenen Stellen zeigt; gegebenenfalls muß sie vorher mit saurer Permanganatlösung oder besser mit einer Auflösung von Dichromat in etwa 18 n-Schwefelsäure (1 + 1) gereinigt werden. Worin die Fettigkeit (die z. B. auch bei Rhodansalzlösungen häufig in lästiger Weise auftritt) ihren Grund hat, vermochte ich noch nicht sicher festzustellen.

Geht man nun vom Eisenoxyd als Urstoff aus, wie es heute in der Industrie geschieht, so ist der Überwert des

Kaliumdichromats nicht mehr hinderlich, da man ihn doch auf Eisenwert einstellt und umrechnet. Ich glaube daher, daß das geschilderte Verfahren — falls es nicht schon längst ohne Veröffentlichung in den Kreisen der Fachleute bekannt ist — sich bei näherer Prüfung Freunde erwerben wird.

Soll die einzustellende Permanganatlösung zur Eisenbestimmung nach Reinhardt (in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und schwefel–phosphorsaurer Mangansulfatlösung) dienen, so wird an Stelle von Ferrosulfat zweckmäßig Ferrichlorid, und zwar das erste Mal aus einer genau gewogenen Menge Eisenoxyd hergestellt, später in beliebiger Lösung, als Hilfsstoff bei der Vergleichung mit Kaliumdichromat verwendet. Dabei trägt die Phosphorsäure zur Aufhellung der Chromofärbung bei.

B. Aufbewahrung und Abmessung von Permanganatlösungen.

Es ist nicht ganz leicht, Permanganatlösungen so zu behandeln, daß sie vollkommen gleichmäßige Ergebnisse auch bei längerer Aufbewahrung liefern. Daher rührt die verbreitete Annahme, derartige Lösungen unterlägen fortwährenden Änderungen ihres Wirkungswertes, sowie auch die, zuweilen selbst bei erfahrenen Chemikern hervortretende Ansicht, Messungen von großer Genauigkeit seien mit Permanganat überhaupt nicht ausführbar, weil die Wiederholung einer Messung stets mehr oder weniger erhebliche Abweichungen zeige. Über die Gründe dieser, bei nicht genügend vorsichtiger Aufbewahrung und Anwendung der Lösung in der Tat zu beobachtenden Erscheinungen herrscht noch bei vielen Unklarheit, daher sei hier ein Wort darüber angefügt.

Reine Permanganatlösungen sind an sich unbegrenzt lange haltbar, wie schon Volhardt behauptet hat, und wie ich durch jahrelange Versuche mit etwa einem Dutzend verschiedener Proben zu bestätigen vermochte. Sie vertragen starke Sommerwärme und sogar das Gefrieren im Winter ohne Veränderung des Wertes, wie ich früher schon an anderer Stelle[1]) berichtet habe.

---

[1]) Zentralblatt für die Zuckerindustrie 1906, Nr. 35.

Förderlich ist es für die Haltbarkeit, wenn man sehr reines und kohlensäurefreies destilliertes Wasser, am besten Leitfähigkeitswasser, sowie reinstes Permanganat für die Herstellung verwendet. Mangelhaft krystallisiertes Salz liefert veränderliche Lösungen. Aber auch ein erheblicher Gehalt an Kohlensäure im Wasser wirkt zersetzend ein, wohl dadurch, daß eine kleine Menge Übermangansäure in Freiheit gesetzt und demzufolge einem Zerfall in Mangansuperoxyd und Sauerstoff preisgegeben wird. Das Superoxyd hat nun bekanntlich die Eigenschaft, Alkali zu binden, es scheidet sich als Manganit ab, und die wieder frei werdende Kohlensäure kann ihre zersetzende Wirkung von neuem entfalten. Auch eine Ansäuerung mit Schwefelsäure hilft hiergegen nicht, sie vermehrt im Gegenteil die Zersetzung. Ferner wirken bekanntlich die geringsten Spuren organischer Stoffe auf Permanganat ein, und aus ihrer Anwesenheit im Wasser erklärt sich wohl der anfängliche schnelle Rückgang des Titers, der jedoch meistens nach einigen Tagen zum Stillstand kommt. Daher ist die Lösung auch besonders empfindlich gegen unreine und verstaubte Gefäße, auch gegen staubige Luft und Zigarrenrauch, wenn diese z. B. in die Pipetten und Büretten bei deren Entleerung eindringen. Derartige Störungen machen sich bei genauen Messungen sofort fühlbar. Dagegen kann man ohne Schaden die Pipetten mit dem Munde ansaugen, wenn die Lippen trocken sind, und sogar die obere Öffnung mit der Zunge vorsichtig verschließen, um den Rückstoß der Lösung in die Vorratsflasche zu vermeiden. Nach mancherlei Versuchen mit Ab- und Zuflußvorrichtungen, Hahnpipetten u. dgl. habe ich ein derartiges, höchst einfaches Verfahren als mindestens gleichwertig befunden und wende es auch bei den genauesten Untersuchungen an. Wenn es auf diese Weise gelingt, bei 100 ccm Permanganatlösung nur Abweichungen der einzelnen Messungen bis höchstens 0,03 ccm zu erhalten, so spricht dies wohl genügend für die Zuverlässigkeit.

Sollte eine Einstellung des unteren Flüssigkeitsrandes auf die Marke bei zerstreutem Lichte nicht möglich sein, so wendet man sich dazu gegen eine in mäßiger Entfernung aufgestellte leuchtende Flamme. Dann behalten die Pipetten ihren ausgemessenen Inhalt ohne die Änderung, die eintritt, wenn man

den oberen Rand der Lösung zur Einstellung auf die Marke benutzen würde. Bis zu 200 ccm Flüssigkeit kann man dieser Art schnell und sicher abmessen und ist somit von dem begrenzteren Inhalt der Büretten unabhängig.

Stärkere Permanganatlösungen als 0,1 n anzuwenden, empfiehlt sich nämlich nicht, weil feine Teile von Superoxyd in ihnen zu lange schweben bleiben. Hiermit komme ich auf einen Punkt, der wohl noch am wenigsten bei der Arbeit mit Permanganat berücksichtigt wird. Man ist bekanntlich genötigt, den Inhalt einer Vorratsflasche vor dem Gebrauch durch Umschütteln gründlich zu mischen, da sich gewöhnlich Schwitzwasser gebildet hat. Enthält nun die Lösung einen Bodensatz oder losen Wandbelag — was ja bei der dunkeln Farbe schwer festzustellen ist — so verteilt sich dieser, und da er Superoxyd enthält, erhöht er die oxydierende Wirkung. Gießt man die Lösung in eine Bürette, so setzt er sich allmählich ab und wird stoßweise entleert, und dies ist offenbar der Hauptgrund, weswegen die Titrierungen aus Büretten bei Permanganat häufig weit weniger gleichmäßig ausfallen, als bei der Abmessung mit Pipetten. Man ist also gezwungen, die Vorratsflasche so lange ruhen zu lassen, bis die aufgerührten Teilchen sich wieder abgesetzt haben, und selbst dann bringt jede Neigung der Flasche beim Ausgießen die Gefahr abermaligen Aufrührens mit sich. Wie lange es aber dauern kann, bis die vollkommene Absetzung stattgefunden hat, davon möchte ich hier ein lehrreiches Beispiel geben.

Zur Vergleichung der drei reinen Oxalsäureproben, über die ich an anderer Stelle berichtet habe[1]), war in einer 5 Liter fassenden braunen Flasche mit Glasstopfen 0,1 n-Permanganatlösung hergestellt und 14 Tage lang stehen gelassen worden. Die Flasche enthielt noch etwa 4 Liter Flüssigkeit, als sie umgeschwenkt und zur Absetzung 5 Stunden lang der Ruhe überlassen wurde. Dann begann ich mit der Entnahme von je 99,95 ccm mittels einer sorgfältig gereinigten und mehrmals mit der Lösung ausgespülten Pipette, die kaum bis unter die halbe Höhe der Flasche hinabreichte und nicht einmal so tief

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, S. 27.

eingetaucht wurde. Anhängende Flüssigkeit wischte ich sofort mit einem Ledertuch ab. Die Messung der einzeln abgewogenen Mengen von Oxalsäure aber ergab folgendes:

Reihe VIII. Oxalsäure (B 1) mit unreiner Permanganatlösung gemessen.

	Oxalsäure gewogen	Permanganatverbrauch				0,63024 g (1915!) Oxalsäure erfordern
1	0,7307 g	99,95	+16,24	— 0,02 [1])	= 116,17 ccm	100,20 ccm $KMnO_4$
2.	0,6304 „	99,95	+ 0,56	— 0,06	= 100,45 „	100,42 „ „
3.	0,6317 „	99,95	+ 0,84	— 0,05	= 100,74 „	100,51 „ „
4.	0,6331 „	99,95	+ 1,07	— 0,03	= 100,99 „	100,53 „ „
5.	0,6308 „	99,95	+ 0,74	— 0,03	= 100,66 „	100,57 „ „
6.	0,6324 „	99,95	+ 1,015	— 0,04	= 100,925 „	100,58 „ „

Da jede Abwägung nebst Messung usw. etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm, so trat mithin erst nach weiteren 2 Stunden, also im ganzen erst nach 7 Stunden der richtige, von da ab gleich bleibende Wirkungswert der Permanganatlösung hervor. Daß nicht etwa eine Wiederaufwirbelung des Bodensatzes an dem anfänglichen Minderbefund schuldig war, beweist eben die spätere Gleichmäßigkeit sowie auch die regelmäßige Zunahme des Verbrauches, die nur durch fortschreitende Senkung des noch schwebenden Mangansuperoxyds erklärt werden kann.

Leider ist eine Filterung der Permanganatlösung nicht ohne Änderung ihres Wirkungswertes ausführbar; selbst geglühter Asbest wirkt derartig auf sie ein, daß von neuem (und sogar in beschleunigtem Maße) Ausscheidungen auftreten. Absetzenlassen und Abgießen oder Abhebern ist somit das einzige Mittel, um den einmal bestimmten Wirkungswert zu bewahren. Es ist behauptet worden (von wem, vermag ich augenblich nicht anzugeben), das Mangansuperoxyd wirke fortdauernd auf die Lösung unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzend. Ich vermag dies durch eigene Beobachtungen nicht zu bestätigen, und es dünkt mir auch nicht wahrscheinlich. Träfe es zu, so

[1]) Diese Messungen wurden ohne Erwärmung unter Zusatz von $MnSO_4$ ausgeführt und der zur Rötung erforderte Überschuß an Permanganat mittels Jodkalium, Stärke und 0,01 n-Thiosulfat zurückgemessen.

müßte die Veränderung der Permanganatlösungen je länger desto schneller vor sich gehen, weil dabei stets neue Mengen Superoxyd gebildet würden, folglich die Progression eine geometrische wäre. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil: zuerst eine schnelle, dann eine immer langsamer werdende Abnahme des Wertes, wenn nicht völliger Stillstand. Auch kann man große Mengen Kaliummanganit, die vorher längere Zeit in einer Permanganatlösung aufgeschwemmt waren, mit weiteren Mengen der Lösung in Berührung bringen, ohne daß eine Verminderung des Wirkungswertes eintritt. Es handelt sich hiernach nur darum, daß der Niederschlag völlig der Oxydationsstufe des Superoxyds entspricht; enthält er weniger Sauerstoff, so wird er allerdings von der Lösung bis zu dieser Stufe oxydiert.

Für die Behandlung der neutralen Permanganatlösungen ergibt sich also, daß man sie aus reinsten Bestandteilen herstellen und in peinlich sauberen Flaschen aufbewahren muß. Braune Flaschen sind vorzuziehen, wiewohl nur unmittelbares Sonnenlicht eine stärkere Wirkung auf die Lösung ausübt. Braune Büretten sind dagegen nicht zu empfehlen, da sie genaue Ablesungen bei der ohnehin dunklen Flüssigkeit unmöglich machen, sie sind auch überflüssig, denn man wird einen Rest von Lösung zweckmäßig gleich nach Beendigung der Arbeit entfernen und gut nachspülen. Manche Glassorten — und gerade Büretten — werden auch von Permanganat bei langer Berührung angegriffen und zwar hauptsächlich in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche. Braucht man eine größere Menge durchaus gleichmäßige Lösung, so gießt oder hebert man sie aus einer großen Vorratsflasche, in der sie etwa 14 Tage lang seit der Herstellung gestanden, nachdem der durch Umschwenken aufgerührte Bodensatz wenigstens 8 bis 12 Stunden Zeit zum Absetzen gehabt hat, in eine passende kleinere Flasche ab, die man vorher mehrmals mit der Lösung ausspült, auch wenn sie vorher eine ähnliche enthalten hat. Andere Lösungen als Permanganat dürfen in den Flaschen niemals aufbewahrt werden. Die Mündungen und die Glasstopfen sind stets mit einem nicht fasernden reinen Tuch, noch besser mit einem Ledertuch trocken zu wischen; berührt nämlich die Flüssigkeit längere Zeit eine geschliffene Fläche, so

entfärbt sie sich. Pipetten, die wiederholt zu Abmessungen dienen sollen, sind inzwischen mit der Spitze nach unten frei aufzuhängen — man steckt sie zweckmäßig in den Hals einer reinen und trockenen Flasche, die so hoch ist, daß die Spitze den Boden nicht berührt — und oben mit einem Probeglas oder dergleichen zu verschließen. Bei staubiger oder dunstiger Luft muß die Pipette vor jeder Füllung mit etwas Permanganatlösung ausgespült werden. Wie merkbar der Unterschied ist, wenn man dies vernachlässigt, zeigt der folgende Versuch einer Abmessung von 0,1 n-Permanganatlösung mit einer 10 ccm-Pipette:

Jedesmal wurde die Pipette nach der Abmessung äußerlich mit einem reinen Lederläppchen abgetrocknet, wagerecht hingelegt und die Saugmündung mit einem engen Röhrchen verschlossen. Jede Bestimmung dauerte etwa 15 Minuten; so lange lag also die Pipette in diesem Zustande. Der in ihrer Spitze befindliche Tropfen wurde unmittelbar vor dem Wiedergebrauch in das Lederläppchen abgestrichen. Bei den Messungen A wurde nun die Pipette einmal oder zweimal, unmittelbar vor der Füllung, mit der Lösung ausgespült, bei den Messungen B wurde dies unterlassen. Das mit Jodkalium und Schwefelsäure unter sonst völlig gleichen Umständen aus 10 ccm ausgeschiedene Jod verbrauchte:

bei A: 19,91, 19,91, 19,90, 19,92, 19,91, 19,91, im Mittel 19,910 ccm;
bei B: 19,89, 19,87, 19,87, 19,86, 19,88, 19,87, im Mittel 19,873 ccm

0,05 n-Thiosulfat. Die kleine Vernachlässigung hatte also einen Fehler von 0,037 auf 19,90 ccm = 0,19 % des Wertes zur Folge.

Charlottenburg, den 20. Januar 1916.

Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin;

von

C. Paal und Anton Schwarz.

[Aus dem pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

Vor mehr als 6 Jahren berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit Wilh. Hartmann über die „Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium“[1]), das nach dem Verfahren von Paal und Amberger[2]) unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt worden war. Die Versuche hatten u. a. ergeben, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Wasserbildung aus Knallgas eine außerordentliche Beschleunigung erfährt, wenn Wasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der bei normalem Knallgas (2 Vol. H_2 : 1 Vol. O_2) macht sich schon bei geringem Wasserstoffüberschuß deutlich bemerkbar, erreicht bei einem Mischungsverhältnis von 3,6 Vol. H_2 : 1 Vol. O_2 ein Maximum und verläuft dann in unverminderter Stärke bis zum Verhältnis 12,7 Vol. H_2 : 1 Vol. O_2, um dann bei weiterer Zunahme des Wasserstoffgehalts langsam wieder abzunehmen.

Ein Überschuß von Sauerstoff wirkt dagegen nur als Verdünnungsmittel und ruft mit steigendem Sauerstoffgehalt eine stetig zunehmende Reaktionsverzögerung hervor. Im Anschlusse an diese Versuche haben wir schon vor längerer Zeit auch das nach der Paal-Ambergerschen Methode dargestellte kolloidale Platin[3]), um seine katalytische Wirksamkeit sowohl mit der des analog dargestellten, kolloidalen Palladiums, als auch mit der des Bredigschen Platinsols[4]) vergleichen zu können, auf sein Verhalten gegen Wasserstoff–Sauerstoffgemische geprüft und berichten nach-

[1]) Dies. Journ. (N. F.) 80, 337 (1909).
[2]) Ber. 37, 132. (1904); 38, 1398 (1905).
[3]) Das. 37, 126 (1904).
[4]) G. Bredig, Anorgan. Fermente; Leipzig 1901.

stehend über das Ergebnis dieser Versuche, die schon im Sommer 1911 ausgeführt worden waren.

Einige Jahre vor den Versuchen von Paal und Hartmann (a. a. O.) hatte Carl Ernst[1]) eingehende Untersuchungen über die Wasserbildung aus Knallgas unter dem Einflusse des nach der Methode von Bredig durch Elektrodenzerstäubung gewonnenen Platinsols angestellt, das auf diesem Wege nur in großer Verdünnung (stärkste, erreichbare Konzentration 0,2 g im Liter = $\frac{1}{975}$ normal) darstellbar und gegen Elektrolyte höchst empfindlich ist. Ernsts Versuche hatten, ebenso wie die von Bodenstein[2]), der Gefäße aus massivem Platin anwandte, ergeben, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit normalem Knallgas erreicht wird und jedes der beiden Gase, wenn es im Überschusse vorhanden ist, eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit erzeugt, somit nur als Verdünnungsmittel wirkt, im Gegensatz zum Verhalten überschüssigen Wasserstoffs im Knallgas gegen Palladiumhydrosol (s. o.)

Unsere Versuche mit dem durch protalbinsaures Natrium geschützten Platinsol, das, zum Unterschied von dem empfindlichen Bredigschen Sol durch außerordentliche Beständigkeit gegen Elektrolyte, Wärme usw. gekennzeichnet ist und sich nicht nur in jeder beliebigen Konzentration, sondern auch in fester, kolloidallöslicher Form erhalten läßt, wurden wie die mit kolloidalem Palladium (a. a. O.) teils in der Gasbürette, teils in der mit Gasbürette verbundenen Schüttelente[3]) angestellt. Alle Versuche fanden bei Zimmertemperatur zwischen 17° bis 21° und zwar die meisten bei 20°—21° statt. Wie schon Ernst (a. a. O.) nachgewiesen hatte, ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit klein, weil einerseits die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit der Gase und andererseits die mit dem Ansteigen der Temperatur zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit einander entgegenwirken. Geringe Temperaturunterschiede verursachen daher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen keine erheblichen Änderungen im Verlaufe der Katalyse.

---

[1]) Zeitschr. physik. Ch. 37, 448 (1901).
[2]) Das. 46, 725 (1903). [3]) Ber. 41, 813 (1908).

Das Knallgas stellten wir uns durch Mischen der beiden Gase im Volumverhältnis $2H_2 : 1O_2$ dar. Das Gemisch wurde in einem kleinen Gasometer über Wasser aufbewahrt und stets nach Verlauf von 2—3 Tagen erneuert.

Geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Gasgemenges sind unter diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen.

Als Katalysator diente für alle Versuche ein kolloidales Platinpräparat, das in festem, trockenem Zustande 50 % Pt enthielt. Da die Versuche bei Zimmertemperatur stattfanden und das Knallgasgemisch mit Wasserdampf gesättigt war, so wurde das katalysierte Knallgas sofort in flüssiges Wasser übergeführt. Die von Zeit zu Zeit an der Bürette abgelesenen Volumabnahmen ergaben daher ohne weiteres die Mengen des in Wasser übergegangenen Knallgases.

Wir haben bei unseren Versuchen, ebenso wie bei den schon erwähnten mit Palladium von Paal und Hartmann (a. a. O.), mit Metallmengen und Konzentrationen gearbeitet, die sich innerhalb sehr weiter Grenzen bewegten, die Platinmengen zwischen 0,1 und 0,0001 g und die Konzentrationen der Platinsole zwischen $\frac{1}{23}$ und $\frac{1}{5860}$ normal, auf Platin bezogen.

Noch geringere Platinmengen und weit verdünntere Sole wurden in den meisten Versuchen von C. Ernst verwendet. Die Platinmengen lagen hier zwischen 0,00008 und 0,000006 g und ihre Konzentrationen zwischen $\frac{1}{5000}$ und $\frac{1}{64000}$ normal. Unsere überwiegend mit sehr viel größeren Gewichtsmengen und höheren Konzentrationen von kolloidalem Platin angestellten Versuche führten daher auch zu Resultaten, die nach mancher Richtung von den Ernstschen Befunden abwichen (s. u.).

Versuch in der Gasbürette.

I. 70 ccm des frisch bereiteten Knallgases (17°, 734 mm) wurden in die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette eingeführt und 0,06 g des 50prozent., kolloidalen Platinpräparats (= 0,03 g Pt), in 7 ccm Wasser gelöst, in die

Bürette unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Zum Nachspülen dienten 3 ccm Wasser. Das Platinsol war somit $\frac{1}{65}$ normal. Um die wirksame Oberfläche des Sols zu vergrößern, wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt, von Zeit zu Zeit geschüttelt und die Volumabnahme, entsprechend der in Wasser übergeführten Knallgasmenge, abgelesen.

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	25,	45,	70,	135.
Katalys. Gas in ccm:	12,	18,	23,4,	34,4,	45,6,	50,	52.

Nach Verlauf dieser Zeit fand nur mehr eine ganz geringe Volumabnahme statt, die bald vollständig zum Stillstande kam. Von den angewandten 70 ccm des Gasgemisches blieben fast 18 ccm unverändert. Dieselbe Beobachtung wurde auch von Paal und Hartmann (a. a. O. Versuch I) bei der Einwirkung von Palladiumsol auf Knallgas in der Gasbürette gemacht. Von den in diesem Versuche angewandten 60 ccm Knallgas blieben 16 ccm unangegriffen, obwohl dieses Gasgemisch, der Analyse zufolge, einen die Reaktion fördernden geringen Überschuß an Wasserstoff enthielt. Im Gegensatz hierzu geht bei den Versuchen im Schüttelrohr die Reaktion weiter, wenn das verbrauchte Gas ständig ersetzt wird. Dieser Unterschied im Verhalten des Palladium- und Platinsols, je nachdem sich die Katalyse in der Gasbürette oder im Schüttelrohr vollzieht, hängt offenbar damit zusammen, daß in der Gasbürette das Sol in direkter Berührung mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber steht, während es im Schüttelrohr davon getrennt ist. Das Quecksilber vergiftet den Katalysator. Diese antikatalytische Wirkung des Metalls tritt jedoch nur dann ein, wenn das Gasgemisch Sauerstoff enthält, denn bei verschiedenen, ebenfalls in einer Quecksilber enthaltenden Gasbürette ausgeführten Hydrogenisationsversuchen mit Äthylen[1]), Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure[2]), Ölsäure, Ricinusöl[3]), Benzonitril, Benzaldoxim[4]) und Pikrinsäure[5]) verlief die Hydrogenisation stets

[1]) Ber. 42, 2289 (1909).
[2]) Das. 41, 2273 (1908).
[3]) Das. 41, 2282 (1908).
[4]) Das. 42, 1553 (1909).
[5]) Das. 43, 243 (1910).

quantitativ, wenn auch die hierfür erforderlichen Zeiten je nach der Natur der zu reduzierenden Verbindungen verschieden waren.

Versuche im Schüttelgefäß.

Bei den folgenden Versuchen II—V, die alle im gleichen Schüttelgefäß ausgeführt wurden, kamen größere Mengen des Katalysators, — 0,1—0,01 g Platin, — zur Anwendung. Die Katalyse ließen wir teils in Ruhelage des Apparats, teils während des Schüttelns sich vollziehen, so daß, da die Volumina der Hydrosole fast gleich waren, in Nr. III und IV = 10 ccm, in II und V = 12 ccm, dem Gasgemisch annähernd gleich große absorbierende Oberflächen der Hydrosole, einerseits in Ruhelage, andererseits beim Schütteln, dargeboten wurden, gleiche Schüttelgeschwindigkeit vorausgesetzt. Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise.

In der mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schüttelente wurde das Wasser durch Knallgas verdrängt und dieses dann noch einige Zeit lang hindurchgeleitet, worauf beide Hähne der Schüttelente geschlossen und diese mit der ebenfalls Knallgas enthaltenden Glasbürette verbunden wurde. Als Sperrflüssigkeit in der Bürette diente Quecksilber, über dem sich ein wenig Wasser befand. Um die Luft im Apparat möglichst auszuschließen, war der die Ente mit der Bürette verbindende Schlauch vorher mit Wasser gefüllt worden, das nach dem Öffnen der Verbindungshähne infolge des in der Ente herrschenden geringen Überdrucks in die Glasbürette gedrängt wurde. Nach Ausgleich des Überdrucks wurde das Gasvolumen an der Bürette abgelesen und ein gemessenes Volumen des Platinhydrosols unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts in das Schüttelgefäß eingesaugt, wodurch ein dem Hydrosol gleiches Volumen des Gasgemisches aus der Ente verdrängt wird, das dem Gasvolumen in der Bürette zuzurechnen ist. Da die Knallgaskatalyse schon während des Einsaugens des Hydrosols beginnt, so entspricht die an der Gasbürette abgelesene Volumvermehrung nicht dem Volumen des angewandten Hydrosols, sondern sie ist um die Menge des während des Einsaugens in Wasser übergeführten Knallgases vermindert.

II. Für den Versuch wurden 0,2 g des 50prozent. kolloidalen Palladiumpräparats (= 0,1 g Pt) in 10 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit in die Ente eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war somit $\frac{1}{28}$ normal. Die Katalyse setzte schon während des Einsaugens sehr energisch ein. Die erste Ablesung an der Gasbürette erfolgte 2 Minuten vom Beginn des Einsaugens ab gerechnet. Während der ersten 17 Minuten blieb der Apparat in Ruhe (21°, 733 mm).

Zeit in Minuten:	2,	6,	11,	16.
Katalys. Gas in ccm:	22,	32,	46,	59.

IIa. Nach Verlauf der 16. Minute wurde der Schüttelapparat in Gang gesetzt (21°, 733 mm).

Zeit in Minuten:	16,	21,	26,	28.
Katalys. Gas in ccm:	59,	78,	89,	98.

III. Bei diesem Versuche wurde die Menge des Katalysators um die Hälfte verringert und 0,1 g des kolloidalen Platins (= 0,05 g Pt) in 8 ccm Wasser gelöst, das Sol eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Konzentration an Platin war $\frac{1}{39}$ normal. Während des Versuchs blieb der Apparat in Ruhe (17°, 734 mm).

Zeit in Minuten:	2,	5,	10,	15,	40,	55,	65,	80,	100.
Katalys. Gas in ccm:	9,	17,	27,	33,4,	48,	54,	61,	67,4,	74.

Nach Verlauf dieser Zeit war der Inhalt der Bürette fast verbraucht. Der Versuch wurde abgebrochen.

IV. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ohne Anwendung der Schüttelvorrichtung ausgeführt, jedoch nur mit dem 5. Teil der in Versuch III angewandten Platinmenge.

0,02 g des kolloidalen Platins (= 0,01 g Pt) wurden in 8 ccm Wasser gelöst und nach dem Einsaugen mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war somit $\frac{1}{195}$ normal (17°, 732 mm).

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	22,	29,	39,	50,	114,	174.
Katalys. Gas. in ccm:	8,4,	13,	19,8,	24,	30,4	40,	50,4	72,	92.

V. Um den Einfluß des Schüttelns auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum vorhergehenden, in Ruhelage verlaufenen Versuch kennen zu lernen, wurde das im Versuch IV benutzte Platinsol möglichst verlustlos aus der Schüttelente entfernt und, nachdem es eine Woche lang im lose verschlossenen Proberöhrchen gestanden hatte, für den neuen Versuch verwendet. Das Volumen des in die Schüttelente eingesaugten Hydrosols war durch Nachspülen auf 12 ccm gestiegen, die Konzentration der Platinlösung nunmehr $\frac{1}{234}$ norm. Die Schüttelvorrichtung wurde sofort nach dem Einsaugen in Gang gebracht (20°, 733 mm).

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	20,	25,	30,	35,	40,	45.
Katalys. Gas in ccm:	6,	16,	26,	35,	45,	56,	67,	78,	86.

In der untenstehenden Fig. 1 ist der Verlauf der Wasserbildung aus Knallgas in den vorstehend angeführten fünf Versuchen durch Kurven veranschaulicht. Kurve I zeigt den

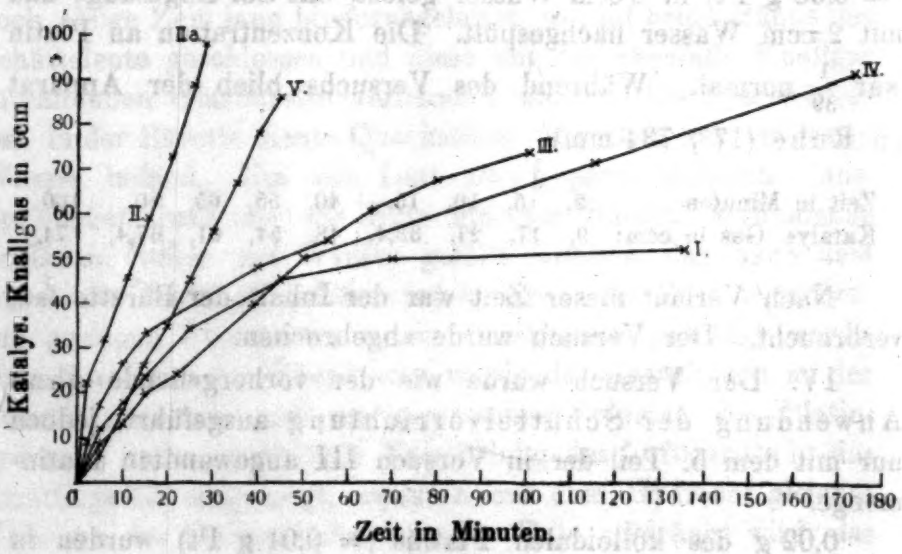

Fig. 1.

Vorgang beim ersten, in der Gasbürette angestellten Versuch. Die stetig zunehmende Katalysatorvergiftung durch das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber kommt in der sich mehr und mehr verflachenden Kurve deutlich zum Ausdruck.

Aus den Versuchen von Ernst (a. a. O.), der, wie schon eingangs erwähnt, mit sehr geringen Mengen des Bredigschen Platinsols in sehr hohen Verdünnungen arbeitete, geht hervor, daß dieses Sol auch in minimaler Menge noch eine recht deutliche katalytische Wirkung auf das Knallgas auszuüben vermag, und daß die in Wasser umgewandelte Knallgasmenge proportional ist sowohl der Menge des Katalysators, als auch, bei konstantem Platingehalt, der Konzentration des Knallgases.

Vergleicht man damit das Ergebnis unserer Versuche II, III und IV, bei denen 125—16600fach größere Platinmengen in sehr viel höherer Konzentration wie bei den Ernstschen Versuchen zur Anwendung kamen, so zeigt sich, daß zwar die Menge des in der Zeiteinheit katalysierten Gasgemisches mit der Quantität des Platins zunimmt, daß aber keineswegs direkte Proportionalität besteht. In den drei vorerwähnten Versuchen in Ruhelage stehen die Platinmengen im Verhältnis 10:5:1, die in den ersten zehn Minuten katalysierten Knallgasvolumina dagegen im Verhältnis 3,5:2,1:1. Während in Versuch II die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu konstant bleibt, nimmt sie bei den Versuchen III und IV mit der Zeit ab, um erst nach der 70. Minute wieder gleichmäßig zu werden, erkenntlich am geradlinigen, parallelen Verlauf der Kurven III und IV nach dieser Zeit. (Fig. 1.) Zugleich wird aber das Mißverhältnis zwischen Platinmengen (5:1) und Reaktionsgeschwindigkeiten immer größer, denn während sich die katalysierten Knallgasmengen in den beiden Versuchen nach der 10. Minute noch wie 2,1:1 verhielten, wird das Verhältnis nach der 20. Minute wie 1,5:1 und nach der 80. Minute wie 1,13:1. Dieses Mißverhältnis zwischen Katalysatormengen und Reaktionsgeschwindigkeiten in den Versuchen II, III und IV, in denen annähernd gleiche Volumina (10 und 12 ccm) der Platinsole von verschiedener, aber hoher Konzentration und annähernd gleichen absorbierenden Oberflächen zur Anwendung gelangten, erklärt sich daraus, daß das in die in Ruhelage befindlichen Sole diffundierende Knallgas gar nicht in die tieferen Flüssigkeitsschichten eindringen kann, weil es schon vorher in Wasser umgewandelt wird. Es wird daher, mit steigender Konzentration der Sole ein immer höherer, aber unbekannter Bruch-

teil des Platins mit dem Knallgas gar nicht in Berührung und daher für die Katalyse in Wegfall kommen.

In Figur 1 zeigt sich ein steilerer Anstieg der Kurven II, III und IV während der ersten Minuten nach Beginn der betreffenden Versuche als Ausdruck erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit, die nach dieser Zeit abnimmt, um dann entweder wie bei II sofort annähernd konstant zu bleiben, oder, wie bei III und IV, diese Konstanz erst nach einiger Zeit anzunehmen. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten Minuten ist bedingt durch die beträchtliche Oberflächenvergrößerung, die das Hydrosol beim Einsaugen, während es an den Wänden des Schüttelgefäßes herabfließt, erfährt.

Da die Knallgaskatalyse sich im geschlossenen Schüttelgefäß, also bei konstantem Gasvolumen vollzieht, so verringert sich infolge der Umwandlung des Gases in flüssiges Wasser allmählich die Gaskonzentration. Von Zeit zu Zeit wird aus der mit dem Schüttelgefäß verbundenen Bürette das verbrauchte Gasgemisch ergänzt und gemessen und so die ursprüngliche Konzentration wieder hergestellt. In der Zeit zwischen zwei Ablesungen findet also eine stetige Abnahme der Gaskonzentration und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit statt. Finden die Druckausgleiche in gleichen Zeitabschnitten statt, so werden unter sonst gleichen Bedingungen auch die Mengen des in diesen Intervallen in Wasser umgewandelten Knallgases gleich bleiben, wie dies auch der geradlinige Verlauf der Kurve II von der 2. bis zur 16. Minute anzeigt. Verkürzung oder Verlängerung der Ablesungszeiten werden daher auch Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten verursachen, die in einem Ansteigen oder einer Verflachung der Kurven zum Ausdruck kommen.

Die Schüttelversuche IIa und V bilden die Fortsetzungen der Versuche II und IV in Ruhelage, und zwar IIa die unmittelbare Fortsetzung von Versuch II, während der Katalysator des Versuchs IV erst nach siebentägiger Aufbewahrung zum Schüttelversuch V diente.

In Figur 1 veranschaulicht die Linie von II bis IIa den Verlauf der Katalyse während des Schüttelns und zeigt, daß hierdurch im Vergleich zum Verlauf in der Ruhelage (Linie vom Ordinatenschnittpunkt bis II) nur eine sehr geringe Erhöhung

der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wurde, trotz der durch das Schütteln bewirkten starken Oberflächenvergrößerung des Hydrosols. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in den letzten zwei Minuten des Schüttelversuchs IIa, ausgedrückt durch das steilere Ansteigen des Kurvenendes IIa (Figur 1), ist, wie schon oben besprochen, bedingt durch das kürzere Zeitintervall = 2 Minuten, gegen 5 Minuten vorher. Während bei Versuch IIa die Geschwindigkeit der Wasserbildung durch das Schütteln nur wenig erhöht wird, macht sich dieser Einfluß in Versuch V gegenüber dem in Ruhelage des Apparates ausgeführten Versuch IV viel deutlicher bemerkbar (vgl. die Kurven IV und V in Figur 1). Ein Vergleich der beiden Kurven IIa und V zeigt wiederum das Fehlen der direkten Proportionalität zwischen Katalysatormengen 10:1 und Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich in der zehnten Minute wie 2:1 verhalten. Die geringen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten, je nachdem die Versuche in Ruhe oder in Bewegung ausgeführt wurden, hängen offenbar wieder mit den verwendeten großen Mengen und hohen Konzentrationen der Platinhydrosole zusammen, von denen ein mit der Menge und Konzentration steigender Anteil gar nicht zur Wirkung gelangt. Ähnliche Beobachtungen wurden übrigens schon von Paal und Hartmann bei den analogen Palladiumversuchen (a. a. O. S. 341) gemacht.

Um auch das Verhalten kleinerer Mengen unseres kolloidalen Platinpräparats in entsprechend geringeren Konzentrationen kennen zu lernen, wurden die folgenden drei Versuche angestellt:

VI. Als Katalysator diente ein Platinsol das aus 0,006 g des kolloidalen Platinpräparats (= 0,003 g Pt) durch Lösen in 5 ccm Wasser dargestellt worden war. Nach dem Einsaugen in das Schüttelgefäß wurde mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Platinkonzentration war demnach $\frac{1}{455}$ normal. Von der fünften Minute an, von Beginn des Einsaugens ab gerechnet, wurde geschüttelt (20°, 733 mm).

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	20,	25,	30,	35,	45,	52.
Katalys. Gas in ccm:	6,	13,	22,	32,	42,	50,	56,	67,	80.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen.

VII. Von dem im vorhergehenden Versuch verwendeten Platinsol wurden etwas mehr als 2 ccm, entsprechend 0,002 g des Platinpräparats (= 0,001 g Pt) genommen, in die Schüttelente eingesaugt und mit 1,9 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war nun $\frac{1}{780}$ normal, auf Pt bezogen. Während des Versuchs wurde geschüttelt (20°, 735 mm).

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	20,	25,	30,	40,	60,	75.
Katalys. Gas in ccm:	14,	23,	29,	35,	41,	46,	55,	66,	72.

VIII. Für diesen Versuch diente das Platinsol des vorhergehenden Versuchs. Es wurde auf 10 ccm verdünnt und davon 1 ccm in die Schüttelente eingesaugt und mit 2 ccm Wasser

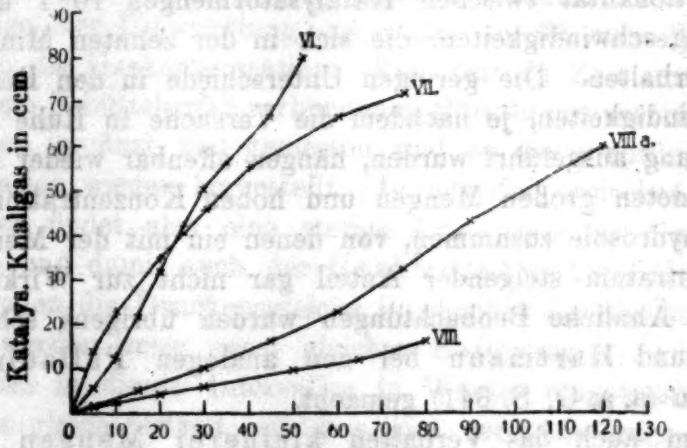

Fig. 2.

nachgespült. Diese 3 ccm Platinsol enthielten 0,0001 g Pt in $\frac{1}{5860}$ normaler Lösung. Nach dem Einsaugen des Sols wurde sofort die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt (20°, 735 mm.)

Zeit in Minuten:	5,	10,	15,	30,	50,	65,	80.
Katalys. Gas in ccm:	2,	3,	4,	6,	10,	12,	16.

VIIIa. Dieser Versuch bildete die unmittelbare Fortsetzung des vorhergehenden. Nach der 80. Minute wurden 2 ccm des Platinsols = 0,0002 g Pt eingesaugt und wieder mit 2 ccm nachgespült. Im Schüttelgefäß befanden sich nun

7 ccm des Sols, die 0,0003 g Pt enthielten. Platinkonzentration $= \frac{1}{4550}$ normal. Während des Versuchs wurde geschüttelt (20°, 735 mm).

Zeit in Minuten:	15,	30,	45,	60,	75,	90,	120.
Katalys. Gas in ccm:	5,	10,	16,	23,	33,	43,	60.

In der nebenstehenden Figur 2 ist der Verlauf der Knallgaskatalyse in den vier Versuchen durch die entsprechend bezeichneten Kurven dargestellt. Trotz Anwendung kleiner Platinmengen in relativ starker Verdünnung zeigt sich in den Versuchen VI und VII das Mißverhältnis zwischen Katalysatormenge und Reaktionsgeschwindigkeit in besonders hohem Grade derart, daß zu Beginn der Versuche das weniger Platin enthaltende und verdünntere Sol des Versuchs VII die Wasserbildung stärker beschleunigt wie das konzentriertere, dreimal so viel Platin enthaltende Sol des Versuchs VI. In der 24. Minute (Schnittpunkt der beiden Kurven) ist die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Versuchen gleich. Erst nachher beginnt die Divergenz der beiden Kurven in dem Sinne, daß der größeren Platinmenge auch die größere Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, doch ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in der 50. Minute nur 1,25 : 1, während sich die Platinmengen wie 3 : 1 verhalten.

Wie schon erwähnt, macht sich bei Verwendung größerer Platinmengen in hoher Konzentration der Unterschied in der Schnelligkeit der Wasserbildung, je nachdem sich die Katalyse in Ruhelage des Apparats, oder während des Schüttelns vollzieht (II und IIa in Figur 1) nur wenig bemerkbar, er tritt erst deutlicher hervor bei Verringerung von Platinmenge und Konzentration (IV und V in Figur 1). Der anormale Verlauf der Katalyse in den Versuchen VI und VII ist daher wahrscheinlich auf ungleiche Schüttelgeschwindigkeit zurückzuführen, denn, wie schon die Ernstschen Versuche (a. a. O. S. 461) ergeben hatten, ist die Schüttelgeschwindigkeit bei Verwendung sehr verdünnter Sole von erheblichem Einfluß auf den Verlauf der Katalyse.

Weit regelmäßiger verliefen die Versuche VIII und VIIIa, wenn auch eine direkte Proportionalität zwischen Katalysator-

menge und Reaktionsgeschwindigkeit, trotz starker Verdünnung des Sols, wieder nicht zu beobachten war. In der 60. Minute verhielten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten fast genau wie 2:1, während die Katalysatormengen im Verhältnis von 3:1 standen.

Wie ein Vergleich der Wirksamkeit des nach dem Verfahren von Paal-Amberger unter Zusatz eines Schutzkolloids dargestellten Platinsols mit dem bei den Ernstschen Versuchen verwendeten, kein Schutzkolloid enthaltenden Bredigschen Platinsol ergibt, ruft dieses bei Verwendung sehr kleiner Mengen in starker Verdünnung eine etwas stärkere Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas hervor wie jenes.